

THESE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD- LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPECIALITE DE CHIMIE
(CINETIQUE CHIMIQUE)

par

Abdelhamid GHORBEL

Licencié ès Sciences Physiques

Contribution à l'étude de la nature des centres
actifs dans l'isomérisation du butène-1 au contact
d'alumines amorphes élaborées en milieu aqueux

Soutenue le 21 Janvier 1972 devant la Commission d'Examen

MM. S.J. TEICHNER

Président

C. EYRAUD

Y. TRAMBOUZE

} Examinateurs



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552607_0034

THESE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD- LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPECIALITE DE CHIMIE

(CINETIQUE CHIMIQUE)

par

Abdelhamid GHORBEL

Licencié ès Sciences Physiques

Contribution à l'étude de la nature des centres
actifs dans l'isomérisation du butène-1 au contact
d'alumines amorphes élaborées en milieu aqueux

Soutenue le 21 Janvier 1972 devant la Commission d'Examen

MM. S.J. TEICHNER

Président

C. EYRAUD

Y. TRAMBOUZE

}
Examineurs

THESE

DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

DE LA VILLE DE LYON

PAR

ALBERT CHABOT

DOCTEUR EN MÉDECINE



Présentée à l'Université de Leiden

pour l'obtention du grade de Docteur en Médecine

le 15 Mars 1900

Le Directeur de la Faculté de Médecine

Dr. J. J. J. J.

Le Secrétaire de la Faculté de Médecine

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD

LYON

Président : M. le Professeur J. BOIDIN.

1er Vice-Président : M. R. TOURAINE, Maître de Conférences agrégé.

2ème Vice-Président : M. P. PONCET, Maître-Assistant.

3ème Vice-Président : M. D. SETTELEN, Etudiant.

UNITES D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHE

<u>UNITES</u>	<u>DIRECTEURS</u>
U.E.R. médicale Grange-Blanche	M. le Professeur D. GERMAIN
U.E.R. médicale Alexis-Carrel	M. le Professeur C. GIROD
U.E.R. médicale LYON-Nord	M. le Professeur A. BERTOYE
U.E.R. médicale LYON-Sud-Ouest	M. le Professeur L. TOLOT
U.E.R. des Sciences pharmaceutiques	M. M. CARRAZ, Maître de Conférences agrégé
U.E.R. des Techniques de Réadaptation	M. le Professeur P. MOUNIER-KUHN
U.E.R. de Biologie humaine	M. J.C. CZYBA, Maître de Conférences agrégé
U.E.R. d'Education Physique et Sportive	M. J. SAPIN, Professeur E.P.S.
U.E.R. des Sciences Odontologiques	M. R. VINCENT
U.E.R. de Mathématiques	M. le Doyen J. BRACONNIER
U.E.R. de Physique	M. le Professeur M. DUFAY
U.E.R. de Chimie et Biochimie	M. le Professeur D. GAUTHERON
U.E.R. des Sciences de la Nature	M. le Professeur L. DAVID
U.E.R. de Biodynamique et Psychopédagogie	M. le Professeur R. FONTANGES
U.E.R. de Physique nucléaire	M. le Professeur A. SARAZIN
U.E.R. de Mécanique	M. N.
Observatoire	M. le Professeur J.H. BIGAY
Institut Universitaire de Technologie 1	M. le Professeur B. POUYET
Institut Universitaire de Technologie 2	M. J. GALLET

Secrétaire général : M. P. IZAUTE.

à la mémoire de mon père

à mes parents

à mes frères et sœurs

à tous ceux qui me sont chers

En témoignage de ma profonde affection

A mes Maîtres,

A mes Amis,

pour tout ce que je leur dois.

AVANT PROPOS

Le présent travail a été effectué à l'Institut de Recherche sur la Catalyse à Villeurbanne.

Nous ne saurions l'exposer sans exprimer à son Directeur, Monsieur le Professeur M. PRETTRE, notre profonde gratitude pour la bienveillance avec laquelle il nous a accueilli dans ses laboratoires.

Nous sommes très heureux d'exprimer notre vive et sincère reconnaissance à Monsieur le Professeur S.J. TEICHNER pour avoir bien voulu nous accepter dans son département et pour l'intérêt qu'il a porté à notre travail.

Nous tenons à remercier Monsieur le Professeur C. EYRAUD et Monsieur Y. TRAMBOUZE, Directeur de Recherche au C.N.R.S. pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant de faire partie de notre Jury de thèse.

Il nous est agréable de remercier Monsieur HOANG Van-Can, Chargé de recherche au C.N.R.S. pour le soutien qu'il nous a apporté et les nombreuses discussions et critiques dont il nous a fait bénéficier.

Nous remercions les responsables de la coopération technique franco-tunisienne pour nous avoir fait bénéficier d'une bourse d'étude qui a permis de mener à bien ce travail.

Enfin que tous nos camarades de l'Institut trouvent ici l'expression de notre amicale sympathie.

TABLE DES MATIERES

	Pages
<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE I</u> - MATIERES PREMIERES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	3
I. Matières premières.....	3
II. Techniques expérimentales.....	3
A. Activation du catalyseur sous vide.....	3
B. Technique de la R.P.E.....	4
C. Détermination de l'acidité de l'alumine amorphe par thermogravimétrie.....	5
D. Appareillage dynamique d'étude de l'activité ca- talytique de l'alumine dans la réaction d'isomé- risation du butène-1.....	6
1°) Montage de production du vide.....	6
2°) Circuit réactionnel.....	6
3°) Système d'analyse.....	6
<u>CHAPITRE II</u> - ETUDE PAR R.P.E. DES PROPRIETES OXYDOREDUCTRICES DE L'ALUMINE AMORPHE.....	9
I. Introduction.....	10
II. Résultats et discussions.....	10
A. Spectre R.P.E. de l'alumine amorphe activée sous vide.....	10
B. Caractère réducteur.....	11
C. Caractère accepteur.....	15
III. Conclusions.....	18
<u>CHAPITRE III</u> - ETUDE THERMOGRAVIMETRIQUE DE L'ADSORPTION DE LA PYRIDINE PAR L'ALUMINE AMORPHE.....	20
I. Introduction.....	20
II. Résultats et discussions.....	22
III. Conclusions.....	24
<u>CHAPITRE IV</u> - ACTIVITE CATALYTIQUE DE L'ALUMINE AMORPHE DANS LA REACTION D'ISOMERISATION DU BUTENE-1.....	25
I. Introduction.....	25
II. Résultats et discussions.....	28
A. Vieillissement du catalyseur.....	28
B. Influence de la température d'activation sous vide sur l'activité et la sélectivité du catalyseur....	31

	Pages
C. Etude de la nature des sites actifs par la méthode d'empoisonnement sélectif du catalyseur...	35
1°) Rôle des centres acides : empoisonnement par l'ammoniac.....	35
2°) Rôle des sites réducteurs : empoisonnement par le TCNE.....	40
3°) Rôle des sites oxydants : empoisonnement par la phénothiazine.....	41
4°) Rôle des centres basiques : empoisonnement par l'acide acétique.....	44
III. Conclusions.....	45
<u>RESUME ET CONCLUSIONS GENERALES.....</u>	48
<u>BIBLIOGRAPHIE.....</u>	51

INTRODUCTION

Le réforming catalytique fait généralement appel à des masses de contact bifonctionnelles telles que les alumines platinées, qui constituent actuellement les catalyseurs de réforming les plus utilisés. L'alumine joue le rôle de support vis-à-vis du platine, mais aussi de phase active grâce aux propriétés acido-basiques de sa surface. L'alumine pure est surtout utilisée comme catalyseur des réactions d'hydratation-déshydratation et d'isomérisation. DOWDEN ⁽¹⁾ considère que les formes les plus actives en catalyse des oxydes irréductibles, comme l'alumine, sont caractérisées par l'état amorphe et divisé. TEICHNER et coll ⁽²⁾ ont montré que la structure électronique des oxydes difficilement réductibles peut être modifiée s'il est fait appel à des solides désorganisés ou dotés d'une importante surface spécifique. En effet, une alumine amorphe de surface spécifique élevée traitée sous un vide de 10^{-6} torr à 500°C devient non stoechiométrique par déficit d'oxygène et semi-conductrice du type-n. C'est également le cas de l'alumine amorphe et pure obtenue par voie aqueuse ⁽³⁾ dont certaines propriétés physico-chimiques et catalytiques ont déjà été décrites ^(4, 5, 6).

Il a été montré en particulier que cette alumine présentait des défauts superficiels de structure après des traitements thermiques au delà de 450°C, sous vide ou en présence de CO, par suite d'un départ d'oxygène (lacunes anioniques) et d'aluminium (lacunes cationiques). Une corrélation satisfaisante entre l'activité catalytique des alumines amorphes dans l'oxydation du CO et leurs défauts superficiels de structure a été mise en évidence ^(5, 6), ce qui tend à montrer une fois de plus que pour les catalyseurs usuels, qui ne sont pas des cristaux parfaits mais des solides très divisés et dont la structure présente divers types de défauts, ce sont surtout les propriétés superficielles localisées qui déterminent l'activité catalytique ^(7, 8). Or, l'activité catalytique des alumines est généralement attribuée au caractère acide de leur surface. Néanmoins peu de corrélations satisfaisantes ont été obtenues entre l'acidité globale et l'activité catalytique de ces oxydes. Cet échec s'explique dans la mesure où la plupart des réactions catalytiques font en fait intervenir des centres actifs présentant soit un spectre énergétique

délimité ⁽⁹⁾ soit un caractère dualistique (par exemple acido-basique) tel que celui formulé par PERI ⁽¹⁰⁾ et SCHWAB et KRAL ⁽¹¹⁾. De plus, l'étude des propriétés superficielles par résonance paramagnétique électronique (R.P.E.) conduit divers auteurs à admettre l'existence simultanée des centres accepteurs et donneurs d'électrons à la surface des alumines ^(12, 13, 14). Aussi la recherche d'une corrélation entre l'activité catalytique et certaines propriétés superficielles d'alumines nécessite-t-elle une étude aussi détaillée que possible des défauts superficiels de structure, des propriétés acido-basiques et oxydo-réductrices de ces masses de contact.

Il nous a donc semblé intéressant d'entreprendre l'étude des propriétés superficielles d'alumines amorphes obtenues par voie aqueuse en utilisant les techniques de résonance paramagnétique électronique et de thermogravimétrie et d'étudier parallèlement leur activité catalytique dans la réaction d'isomérisation du butène-1. Le but de ce travail est de rechercher ainsi un lien éventuel entre l'activité isomérisante des alumines amorphes et les différentes propriétés, précédemment mentionnées, développées au cours des traitements thermiques sous vide poussé (10^{-6} torr), dans le domaine de température compris entre 350° et 800°C où ces solides restent encore amorphes ⁽³⁾.

Le premier chapitre de ce mémoire concerne les matières premières et les techniques expérimentales utilisées.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude par la résonance paramagnétique électronique (R.P.E.) des propriétés oxydo-réductrices de la surface des alumines amorphes.

Le troisième chapitre résume l'étude thermogravimétrique de l'acidité du catalyseur.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude de l'activité catalytique des alumines amorphes dans la réaction d'isomérisation du butène-1.

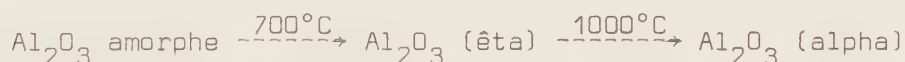
CHAPITRE I

MATIERES PREMIERES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

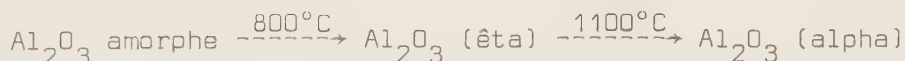
I. MATIERES PREMIERES.

L'alumine amorphe utilisée dans ce travail est préparée selon la méthode décrite dans la référence ⁽³⁾. Après un traitement de purification à 400°C dans l'air pendant 20 h, le solide obtenu contient moins de 0,01 % en poids de Cl^- et 0,25 mole d'eau par mole d'alumine. Sa surface spécifique, déterminée par la méthode B.E.T., est de $104 \text{ m}^2/\text{g}$ et évolue relativement peu dans le domaine de température d'activation sous vide compris entre 450° et 800°C (fig.1).

La recristallisation des échantillons d'alumine amorphe par chauffage dans l'air suit la filiation :



et sous vide :



La nature des réactifs utilisés dans ce travail, leurs origines et leurs degrés de pureté sont résumés dans le tableau I.

II. TECHNIQUES EXPERIMENTALES.

A. Activation du catalyseur.

Dans ce travail l'activation de l'alumine amorphe consiste en un chauffage sous vide poussé (10^{-6} torr) pendant 15 h à des températures généralement comprises entre 350° et 800°C. Le domaine de température d'activation sous vide est limité à 800°C, température à laquelle l'alumine amorphe recristallise en alumine êta.

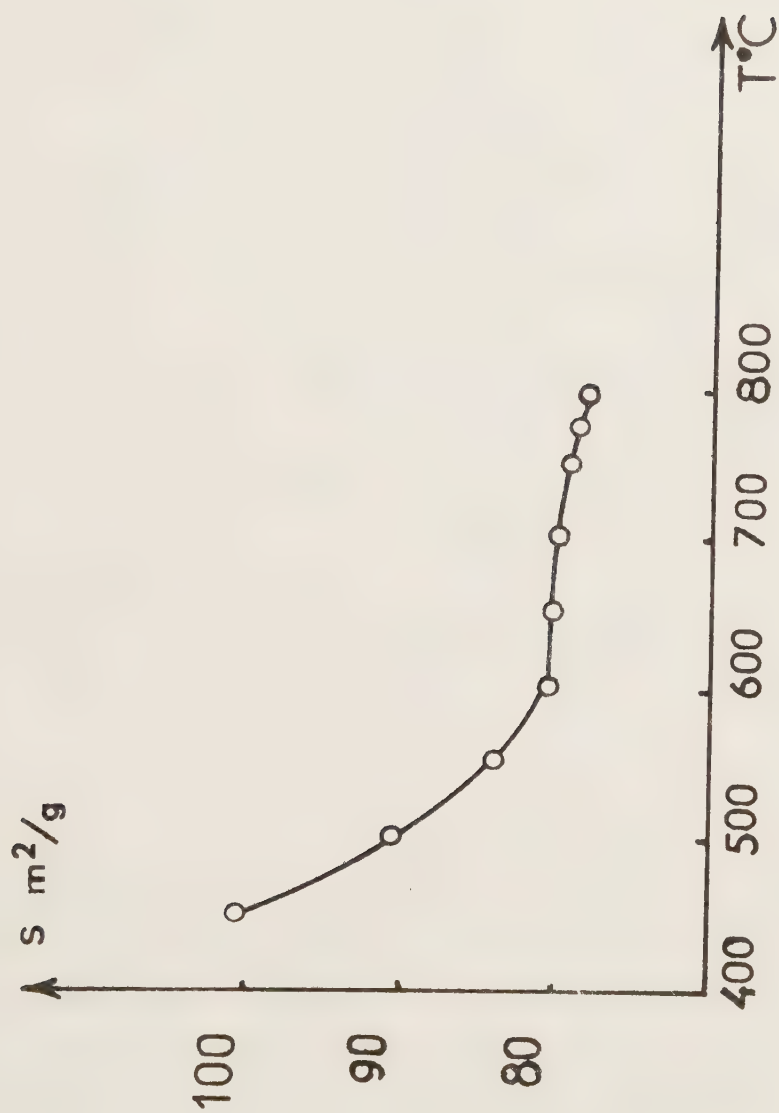


Figure 1 : Variation de la surface spécifique d'alumine amorphe en fonction de la température de traitement sous vide (durée 14 h).

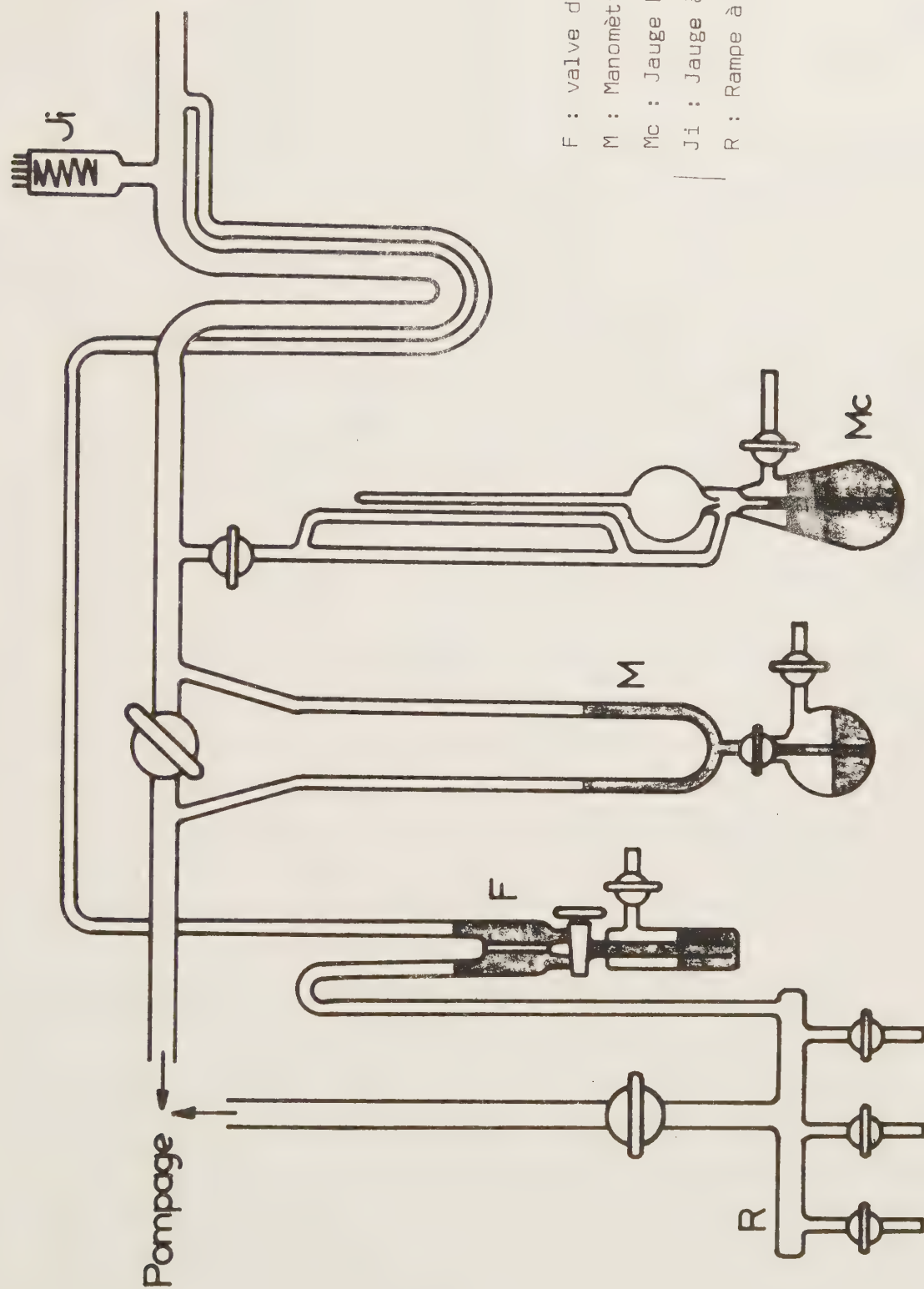
Réactifs	Origine	Pureté
Hydrogène R	Société Air Liquide	H ₂ 99,95 %
Hydrogène N ₅₅	Société Air Liquide	H ₂ 99,995 %
Hélium	Canadian Helium Limited	Très pur
Azote R	Société Air Liquide	H ₂ O 10 vpm O ₂ 10 vpm
Butène-1 N ₂₀	Société Air Liquide	Butène 99 %
Oxygène N ₄₅	Société Air Liquide	O ₂ 99,995 %
Pyridine	Société Merck	Distillée sous vide avant emploi
Phénothiazine	Touzart et Matignon	Purifiée
Tétracyanoéthylène	Eastman Organic Chemicals	Purifié

Tableau I

Le système de production du vide (fig.2) se compose d'une pompe à palettes et d'une pompe à diffusion de mercure fonctionnant en continu par l'intermédiaire d'un ballon servant de réserve de vide. Ce groupe de pompage permet d'atteindre un vide poussé de 10^{-6} torr grâce à un piège à azote liquide. Une rampe à gaz reliée au système de production du vide permet le traitement du catalyseur sous atmosphère contrôlée. La détermination de la pression depuis 10^{-6} torr jusqu'à la pression atmosphérique est effectuée à l'aide d'une jauge à ionisation (10^{-6} à 10^{-4} torr), d'une jauge McLeod (10^{-4} à 3 torr) et d'un manomètre à mercure pour les pressions supérieures.

B. Résonance paramagnétique électronique (R.P.E.).

Cette technique a permis d'étudier les modifications apportées au caractère oxydo-réducteur de l'alumine amorphe par des traitements isothermes sous vide poussé (10^{-6} torr) entre 350° et 800°C.



F : valve de Fugassi.
M : Manomètre à mercure.
Mc : Jauge Mc Léod.
Ji : Jauge à ionisation.
R : Rampe à gaz.

Figure 2 : Appareillage de production et de mesure du vide.

La méthode consiste à déterminer par R.P.E. le nombre de radicaux paramagnétiques négatifs pour le tétracyanoéthylène (TCNE accepteur d'électrons) et positifs pour la phénothiazine (donneur d'électrons) formés à la température ambiante sur la surface d'alumine amorphe traitée au préalable sous vide à différentes températures (350°-800°C).

L'adsorption du TCNE et de la phénothiazine est réalisée en phase liquide à partir d'une solution benzénique de concentration 10^{-2} M environ. Le solvant a été préalablement séché sur du fil de sodium et purifié par contact pendant 24 h avec un gel de silice-alumine calciné à 500°C dans l'air. Pour éliminer l'oxygène dissous ces solutions sont soigneusement désorbées et stockées dans des ampoules en pyrex de 2 cm³ environ, scellées sous vide.

50 mg d'alumine amorphe traitée préalablement à 400°C dans l'air pendant 20 h et légèrement comprimée ont été utilisés pour chaque expérience d'activation et d'adsorption du TCNE ou de la phénothiazine. La figure 3 représente le montage permettant l'activation du catalyseur et le contact adsorbat-alumine sous vide. La chimisorption du TCNE ou de la phénothiazine conduit à la formation d'un complexe coloré paramagnétique décelable par R.P.E.

L'appareil utilisé est un spectromètre Varian E-3 muni d'une cavité rectangulaire modulée à 100 MHz. La fréquence de résonance est d'environ 9 300 MHz (bande X). L'enregistrement fournit la première dérivée de la courbe d'absorption. La concentration en radicaux est calculée par une double intégration de la première dérivée. L'étalonnage permettant l'obtention des valeurs absolues exprimées en spins/g est effectué à l'aide d'une solution benzénique d'un radical stable, le diphénylpicrylhydrazyle (D.P.P.H.).

C. Détermination de l'acidité par adsorption de la pyridine.

L'adsorption de la pyridine est étudiée par gravimétrie à l'aide d'une balance Mc Bain. 200 mg d'alumine amorphe sont activés par chauffage sous vide à une température comprise entre 350° et 800°C pendant 15 h, puis mis en contact, à la température ambiante, avec de la vapeur de pyridine sous une pression de 20 torr. Quand l'équilibre d'adsorption est atteint l'échantillon est désorbé sous vide à des températures croissantes et la quantité de pyridine retenue par le solide est mesurée à diverses températures de désorption. Cette technique permet d'une part de suivre l'évolution du nombre de sites acides en fonction de la température d'activation sous vide et d'autre part d'estimer la force de ces sites.

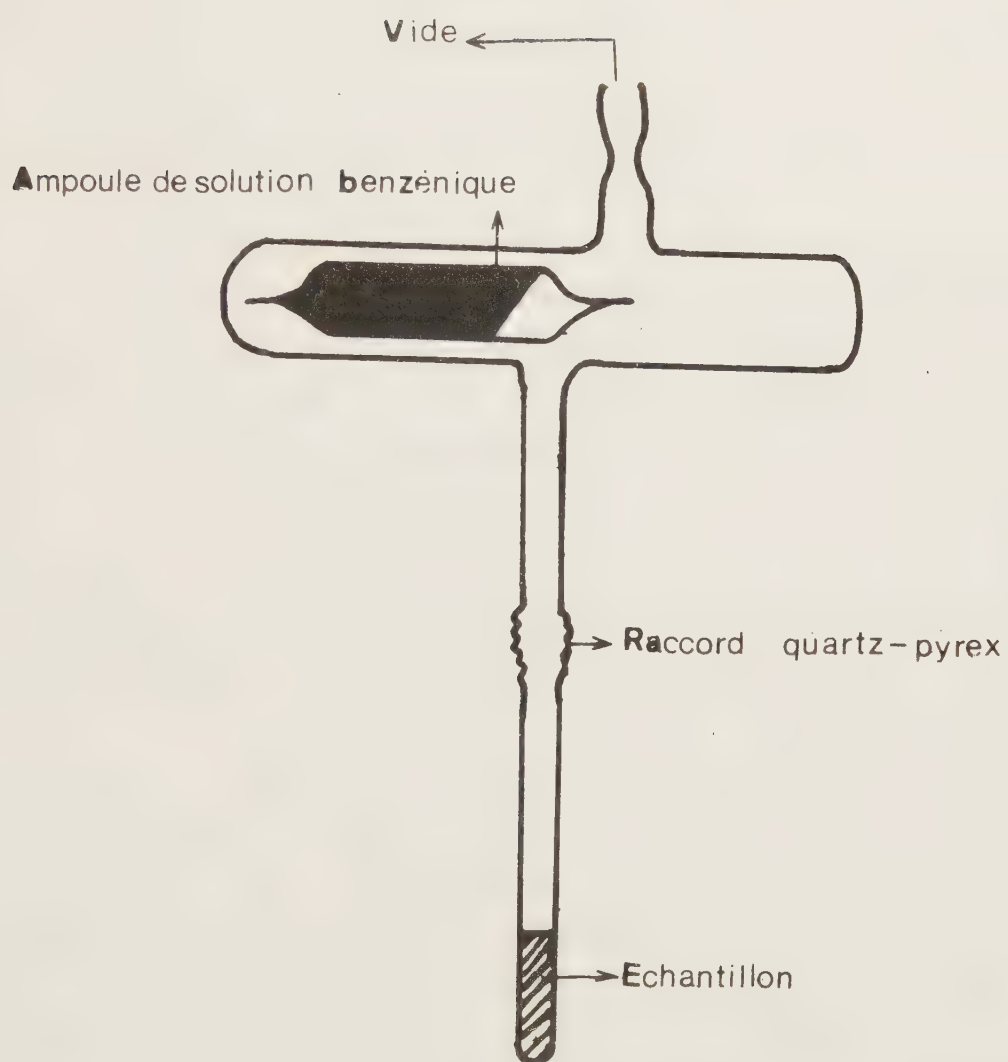


Figure 3 : Cellule permettant l'activation du catalyseur et le contact adsorbat-alumine sous vide.

D. Activité catalytique dans l'isomérisation du butène-1.

L'isomérisation du butène-1 a été choisie comme réaction test de l'activité catalytique de l'alumine amorphe. Dans le but d'établir un lien éventuel entre l'activité catalytique de ce solide dans cette réaction et ses propriétés superficielles déterminées par les techniques citées précédemment (R.P.E., thermogravimétrie), l'évolution de l'activité isomérisante des échantillons a été suivie en relation avec la température d'activation sous vide. La réaction est effectuée en régime dynamique sous une pression totale d'une atmosphère, dans un microréacteur différentiel. L'appareillage utilisé pour cette étude se compose de trois parties :

1°) un montage de production du vide permettant d'atteindre un vide de 10^{-6} torr et comportant une rampe à gaz, déjà décrit plus haut (fig.2). Ce système permet de traiter préalablement le catalyseur in situ soit sous vide soit sous atmosphère contrôlée.

2°) un circuit réactionnel (fig.4) qui comporte :

a) une alimentation en gaz hélium, hydrogène et hydrocarbures.
b) un mélangeur de gaz M constitué par une ampoule en pyrex traversée par deux tubes capillaires dont les extrémités biseautées proches l'une de l'autre permettent de réaliser un mélange homogène. Un troisième tube de diamètre plus grand permet la sortie du mélange.

c) un microréacteur en quartz R (fig.5) pouvant communiquer soit avec le système à vide au cours du traitement préalable du catalyseur, soit avec le circuit réactionnel au cours de la réaction. Ce réacteur est chauffé par un four alimenté en "tout ou peu" pouvant atteindre 1000°C . Un thermocouple en chromel-alumel contenu dans une gaine en quartz en contact avec le catalyseur permet la mesure et la régulation de la température au moyen d'un potentiomètre régulateur Philips PR 2200/A 21.

d) un débitmètre à bulle de savon d pour la mesure des débits gazeux.

3°) un système d'analyse.

L'analyse des réactifs et des produits de la réaction est effectuée par chromatographie en phase gazeuse. Le circuit chromatographique comprend une alimentation en azote, gaz porteur, qui au cours d'une injection à l'aide d'une vanne à injection à 3 voies V.I., emporte un volume connu du mélange gazeux à analyser, traverse la colonne C, puis gagne le détecteur D. Le chromatographe utilisé est un appareil Aérograph 1200 muni d'un détecteur à ionisation de flamme.

Figure 4 : Appareillage pour l'étude de l'activité catalytique.

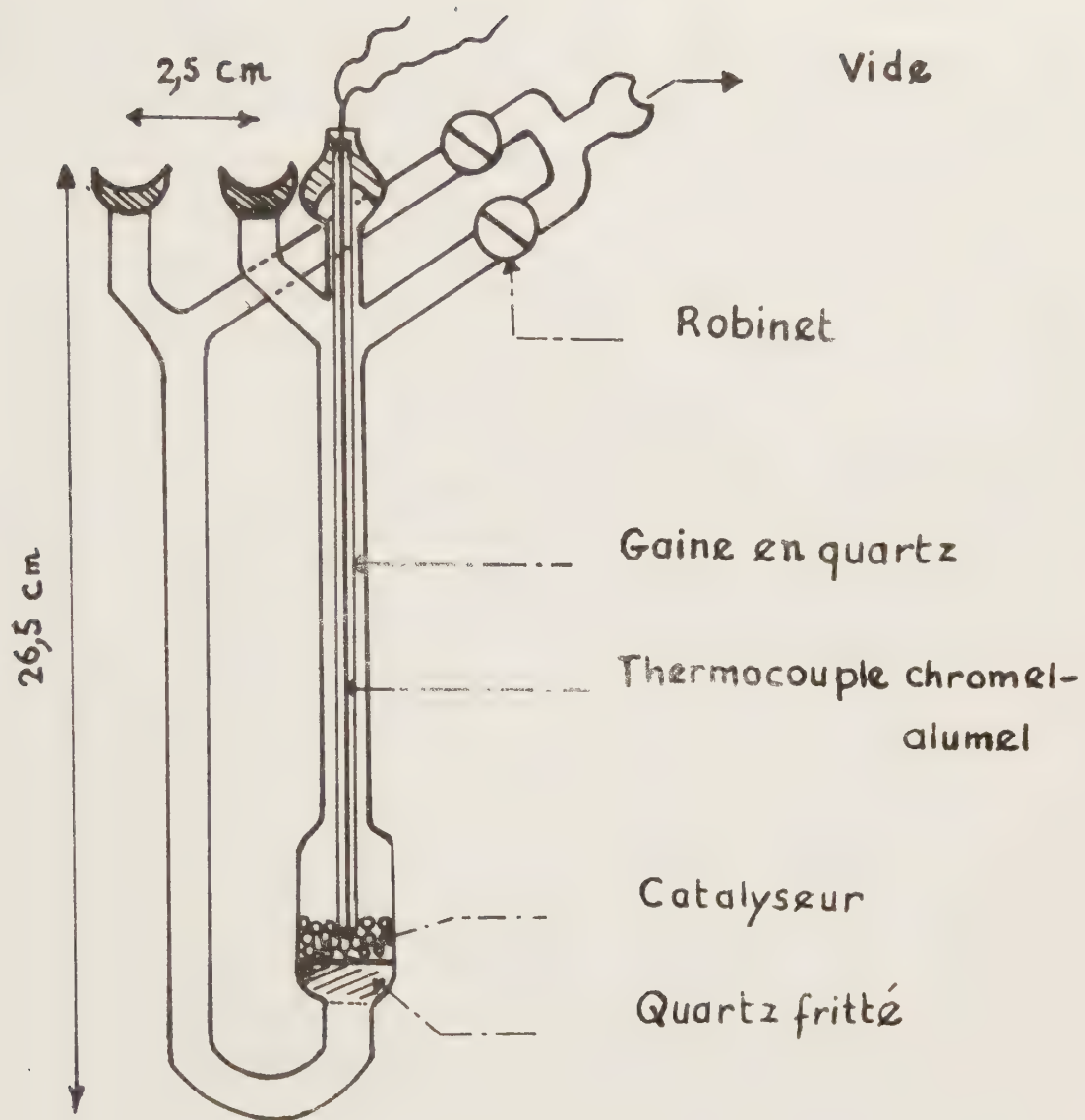


Figure 5 : Schéma du microréacteur.

a) Choix d'une colonne.

Les produits à analyser sont : le butène-1, les butènes-2 cis et trans, éventuellement l'isobutène et quelques traces de paraffines. La séparation de ces gaz est difficile en raison des propriétés physiques très proches des isomères du butène. Aussi a-t-il été nécessaire de procéder à une étude de cette séparation. Après plusieurs essais, notre choix s'est porté sur une colonne de diméthylsulfolane (D.M.S.) à 20 % sur chromosorb W (60-80 mesh) fournie par la société Varian Aérogaph. Cette colonne permet une séparation nette des oléfines et paraffines en C_4 (fig.6) mais ne sépare pas le butène-1 de l'isobutène. Seule une phase stationnaire à base de nitrate d'argent réalise la séparation de ces derniers (fig.7). Le tableau II résume les caractéristiques et les conditions d'utilisation de la colonne de D.M.S. et de la colonne de nitrate d'argent-diéthylène glycol (D.E.G.) déposé sur chromosorb P.W. (60-80 mesh). Cette dernière colonne a permis de vérifier l'absence de l'isomérisation squelettale (absence d'isobutène) pour des températures de réactions inférieures à 400°C quelle que soit la température d'activation préalable sous vide des catalyseurs. Par la suite, seule la colonne de D.M.S. a été utilisée.

Phase stationnaire	ϕ mm	L_m	$T^\circ C$	DN_2 l/h
D.M.S. à 20 %	3,125	12	0	1,71
$AgNO_3$ -D.E.G. à 15 %	3,125	3	25	1,71

Tableau II

Caractéristiques et conditions d'utilisation
des colonnes chromatographiques

b) Etalonnage et linéarité du détecteur.

La linéarité entre la réponse du détecteur représentée par la hauteur h des pics et les pressions partielles p du butène-1 et des butènes-2 cis et trans est vérifiée pour des pressions de réactifs n'exédant pas 76 torr. Les pressions partielles des hydrocarbures utilisées dans ce travail ont été donc toujours inférieures à 76 torr. Dans ce domaine de pressions la réponse h du détecteur peut être liée à la pression par la relation $h = kp$.

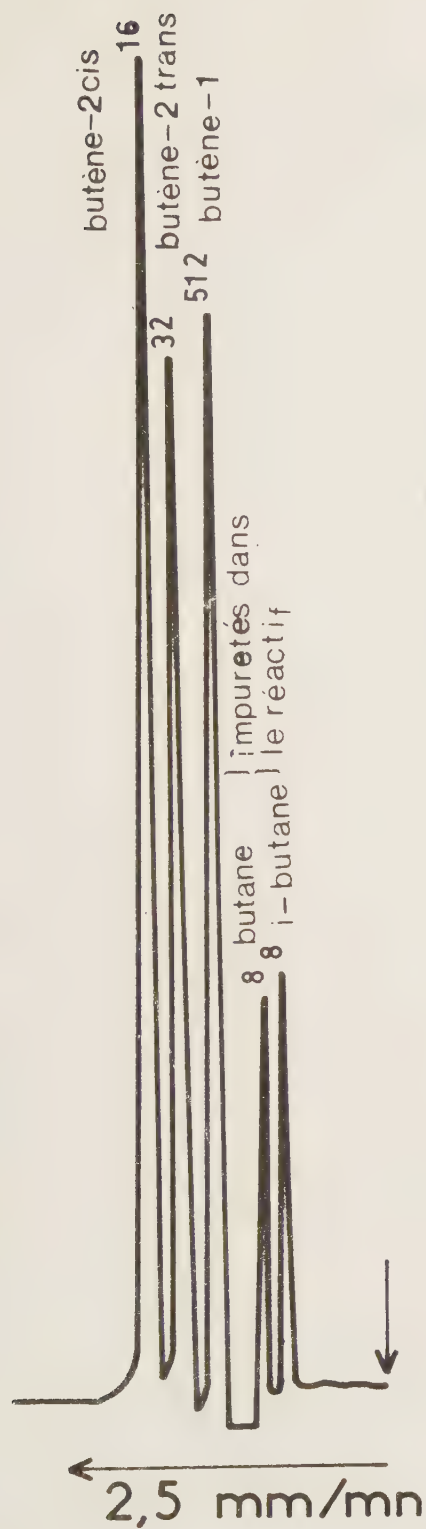


Figure 6 : Injection d'un mélange réactionnel sur colonne D.M.S. à 20 %.

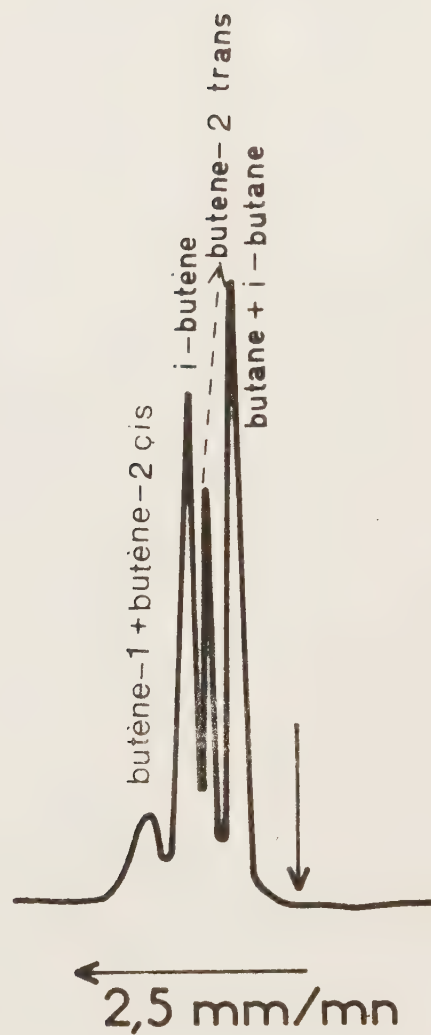


Figure 7 : Injection d'un mélange de butènes sur colonne AgNO_3 - D.E.G.

L'étalonnage (fig.8) montre que le coefficient k est pratiquement le même pour le butène-1 et les butènes-2 cis et trans. Pour une pression donnée, quel que soit l'isomère étudié, la réponse du détecteur est donc la même.

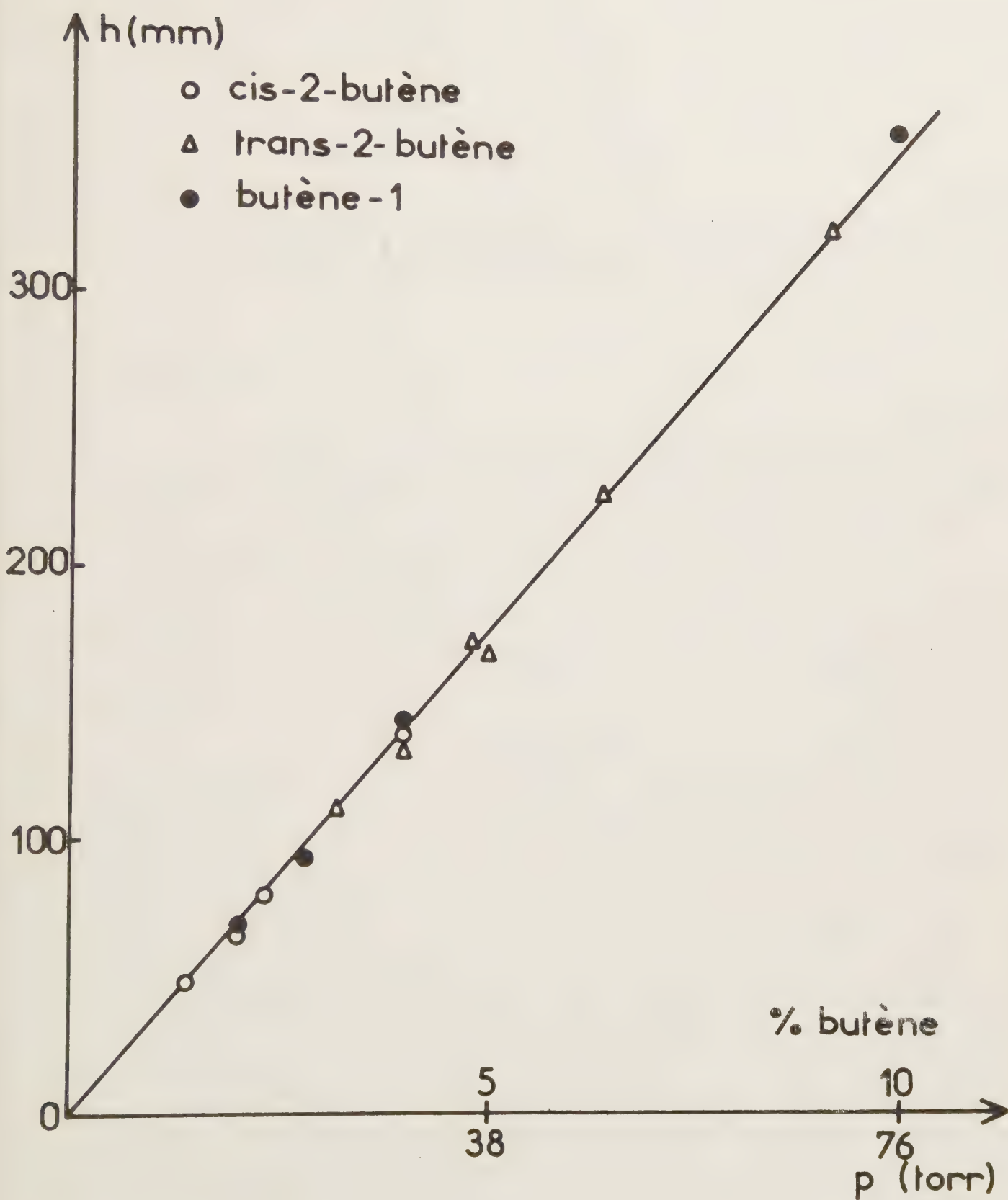


Figure 8 : Etalonnage des butènes sur colonne D.M.S. à 0°C.

CHAPITRE II

ETUDE PAR RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE DES PROPRIETES OXYDO-REDUCTRICES D'ALUMINE AMORPHE ACTIVEE SOUS VIDE

I. INTRODUCTION.

En plus de leurs propriétés acido-basiques, les alumines possèdent un pouvoir oxydo-réducteur responsable des réactions de "transfert de charge". SOLBAKKEN et REYERSON ⁽¹⁵⁾ ont étudié la chimisorption de NO à la surface d'une alumine et montré que l'électron non apparié de NO était couplé à un électron de la surface. Cette constatation laisse prévoir un caractère réducteur de la surface de l'alumine. Plus récemment NACCACHE et coll. ^(16, 12) confirment cette hypothèse et montrent que l'adsorption du TCNE sur les alumines gamma et δ a conduit à la formation de l'ion radicalaire TCNE^- paramagnétique.

D'autre part, il est généralement admis qu'une alumine calcinée à haute température possède des propriétés oxydantes. PINK et coll. ⁽¹⁷⁾ ont constaté que l'adsorption du pérylène en présence d'oxygène sur une alumine calcinée entre 500° et 900°C conduisait à un complexe coloré et paramagnétique caractéristique du radical positif du pérylène.

L'étude par la R.P.E. de la surface des alumines gamma et δ a montré que les sites actifs dans la formation des complexes de "transfert de charge" dépendaient surtout de l'état d'hydratation de ces solides. KODRATOFF ⁽¹⁸⁾ distingue deux catégories de sites. La première est constituée par des sites formés à basse température (centres acides de Lewis oxydants et groupes OH^- réducteurs) et la seconde par des sites créés à haute température (plusieurs sites de Lewis adjacents oxydants et plusieurs groupes Al adjacents réducteurs). L'existence simultanée dans chaque catégorie de ces deux sortes de sites (oxydants et réducteurs) tend à suggérer que ces sites sont liés par paires. Ces résultats sont à rapprocher de ceux de PERI ⁽¹⁰⁾ concernant les sites acido-basiques de l'alumine gamma. En effet, dans une

étude par I.R. de l'adsorption de l'ammoniac sur la surface de l'alumine gamma activée à haute température. Peri a montré que l'ammoniac est adsorbé principalement sous forme de NH_3 mais une petite quantité d'ions NH_2^- a été également décelée ⁽¹⁰⁾. La réaction $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_2^- + \text{H}^+$ traduisant la formation de NH_2^- suppose l'existence à la surface d'alumine gamma des "paires d'ions" acido-basiques qui jouent par ailleurs un rôle essentiel dans la réaction d'isomérisation du butène-1 ⁽¹⁰⁾. L'adsorption de l'ammoniac a donc pour conséquence d'empoisonner simultanément ces sites acido-basiques.

En ce qui concerne les centres oxydo-réducteurs des alumines gamma et eta, KODRATOFF ⁽¹⁸⁾ n'a cependant pas trouvé d'empoisonnement simultané puisque, selon cet auteur, l'adsorption de l'ammoniac ou de la pyridine ne modifie pas l'activité réductrice de ces alumines de transition. Cet auteur a également montré que pour les alumines gamma et eta, l'ammoniac et l'acide chlorhydrique empoisonnent respectivement les sites oxydants et les sites réducteurs, ce qui tend à montrer que les sites oxydants sont en même temps des centres acides et les sites réducteurs sont également des centres basiques.

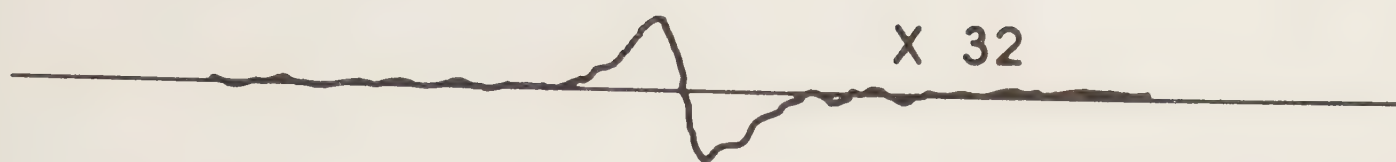
Les centres oxydo-réducteurs actifs dans la formation des complexes paramagnétiques sont également responsables de certaines réactions d'échange ^(19, 20, 21) et d'isomérisation ⁽²²⁾.

FLOCKART et coll. ⁽¹⁹⁾ ont montré que l'empoisonnement des sites réducteurs de l'hydrargillite, préalablement activée sous vide entre 200° et 1000°C, à 20 % par le TCNE ou à 40 % par le T.N.B., annule pratiquement l'activité dans la réaction d'échange propane- D_2 . BALLIVET ⁽²²⁾ a rapporté d'autre part que les sites oxydants et réducteurs à la surface des silices-alumines sont actifs dans l'isomérisation du cis butène-2 à 80°C.

II. RESULTATS ET DISCUSSIONS.

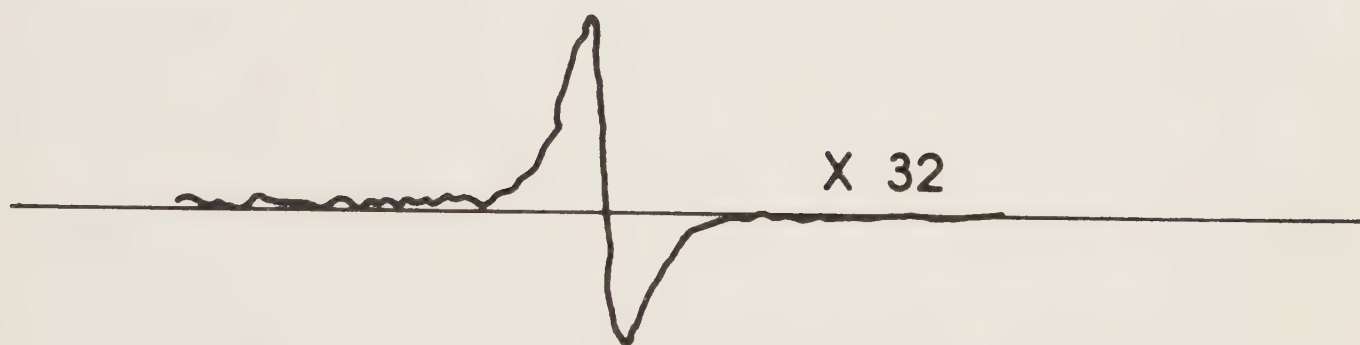
A. Spectre R.P.E. de l'alumine amorphe.

Les spectres R.P.E. de deux échantillons d'alumine amorphe activée sous vide poussé, respectivement à 480°C et 620°C sont représentés sur la figure 9. L'intensité du signal R.P.E. de l'alumine amorphe chauffée sous vide, dont les défauts de stoechiométrie ont été étudiés par ailleurs au moyen de la thermogravimétrie et de la conductivité électrique ⁽⁴⁾, est relativement faible par rapport à celle des radicaux paramagnétiques (TCNE⁻ ou phénouthiazine⁺) adsorbés à la température ambiante sur la surface de ce solide traité dans les mêmes conditions (voir plus loin). La contribution apportée par l'alumine amorphe elle-même à l'intensité du signal de R.P.E.



A 480°C

10 G $\xrightarrow{H}$



B 620°C

Figure 9 : Signal R.P.E. de l'alumine amorphe activée sous vide.

obtenu en présence de radicaux paramagnétiques adsorbés est donc peu importante.

Ces résultats montrent néanmoins, qu'une étude des défauts de surface (défauts de stoechiométrie, défauts de polarité) effectuée directement sur les échantillons d'alumine amorphe au moyen de la R.P.E., bien qu'elle n'entre pas dans le cadre du présent travail, peut apporter d'intéressants résultats.

B. Caractère donneur.

Les spectres de R.P.E. obtenus après adsorption du tétracyanoéthylène sur les échantillons d'alumine amorphe sont larges et ne présentent pas de structures hyperfines. La figure 10 représente un exemple typique de signal R.P.E. du T.C.N.E.⁻ adsorbé sur l'alumine amorphe activée sous vide poussé.

L'évolution de la concentration en ions radicalaires TCNE⁻ avec la température d'activation préalable sous vide des alumines est représentée sur la figure 11. Cette concentration croît d'abord lorsque la température de traitement thermique augmente. Un premier maximum est atteint pour un chauffage sous vide à 450°C et un deuxième maximum se manifeste à 650°C environ. Pour les solides activés à 550°C environ, un minimum de l'intensité du signal de R.P.E. est observé.

Il est connu que la surface des alumines chauffées à des températures modérées contient encore des OH superficiels ainsi que de l'eau chimisorbée qui peut subsister même à des températures relativement élevées. La température à laquelle l'eau chimisorbée se désorbe totalement dépend du mode de préparation du solide et des conditions de désorption. Dans le cas de l'alumine amorphe élaborée en milieu aqueux, ayant déjà subi un traitement de purification par un chauffage à 400°C dans l'air pendant 20 h, l'analyse thermogravimétrique effectuée sous vide poussé (10^{-6} torr) par palier de température (de 300°C à 1100°C) jusqu'à poids constant (fig.12) a permis de mettre en évidence entre 300°C et 450°C, une perte de poids relativement importante (environ 2 %) due au départ de l'eau réadsorbée sur l'alumine déjà traitée à 400°C dans l'air ⁽³⁾. De 450°C à 700°C, la courbe accuse une très faible perte de poids (de l'ordre de 0,3 %) qui correspondrait à l'élimination progressive des groupes hydroxyles restant encore à la surface de l'alumine amorphe ayant subi le traitement préalable à 400°C ⁽³⁾. Cette dernière hypothèse est vraisemblable, car un calcul simple montre que la condensation de deux OH avec l'élimination d'une molécule d'eau, pour une

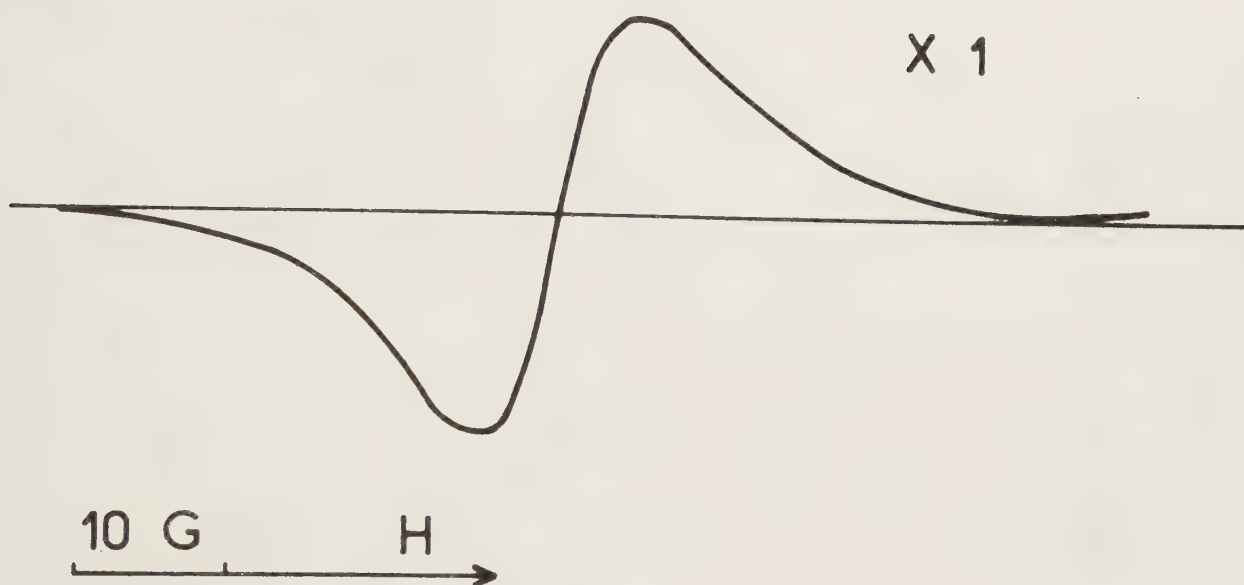


Figure 10 : Signal R.P.E. du TCNE⁻ adsorbé sur alumine amorphe.

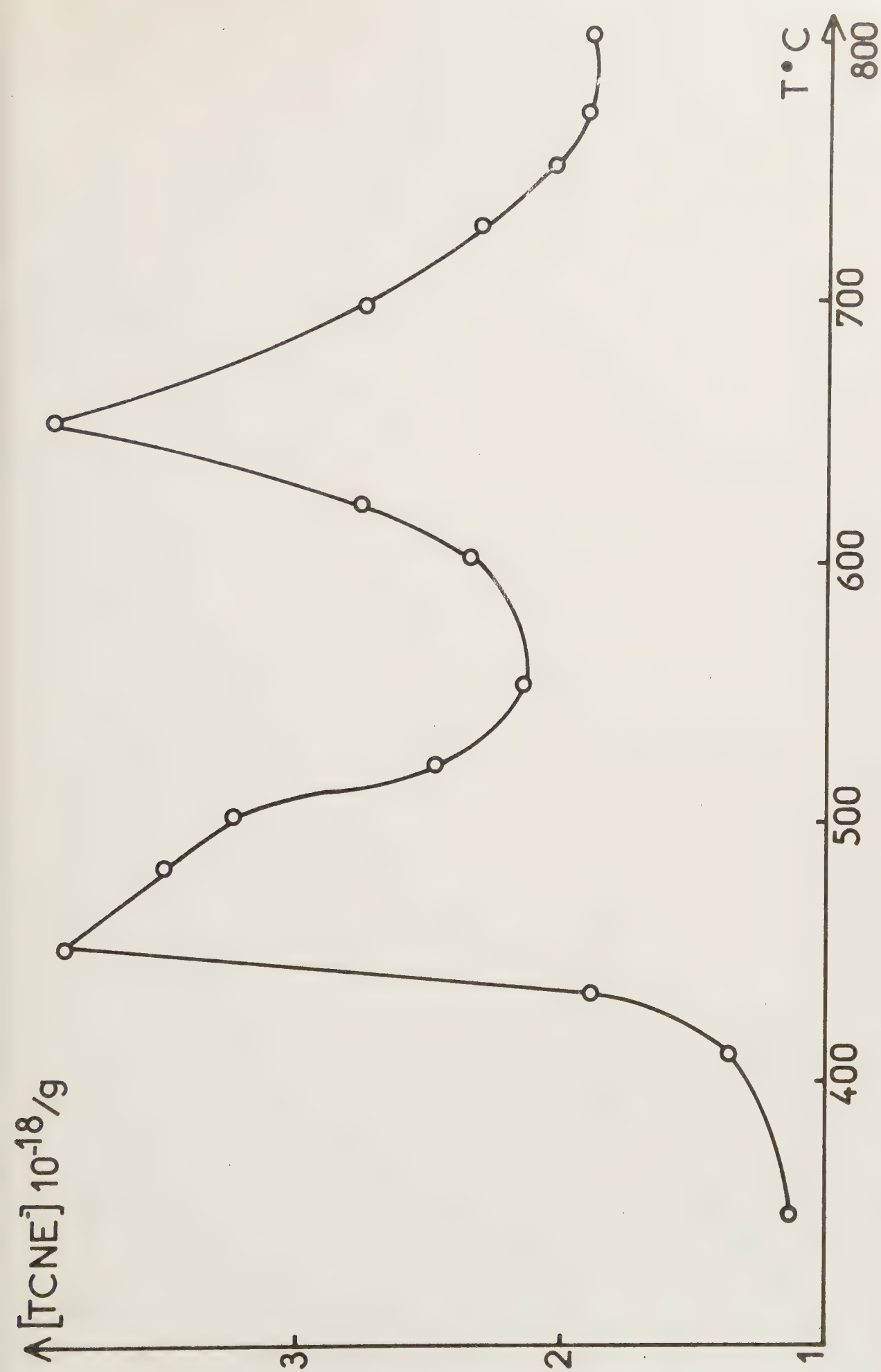


Figure 11 : Evolution du caractère réducteur de l'alumine amorphe avec la température d'activation sous vide.

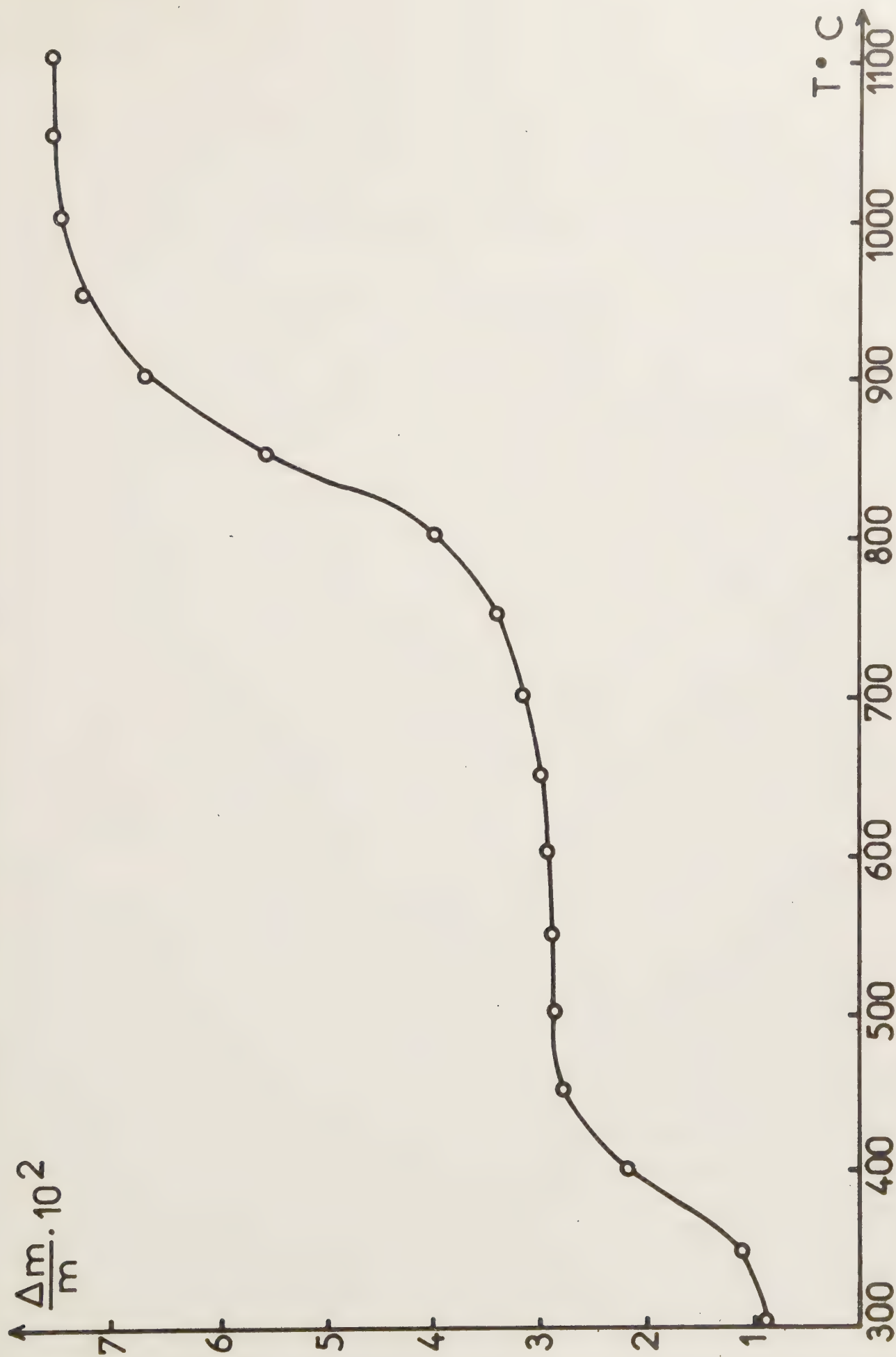


Figure 12 : Analyse thermogravimétrique d'alumine amorphe sous vide poussé.

surface de l'ordre de $100 \text{ m}^2/\text{g}$ et contenant 2 OH par $100 \text{ \AA}^2$ correspond à une perte de poids de 0,3 % environ. Au-dessus de 700°C la perte de poids observée traduit un départ d'eau de constitution par suite de la réorganisation du réseau du solide (transformation d'alumine amorphe en alumine η puis α ⁽³⁾).

Ces résultats permettent d'interpréter l'évolution de la concentration des radicaux TCNE⁻ (fig. 11) pour les échantillons traités sous vide entre 350° et 550°C , en accord avec les travaux antérieurs sur les aluminas gamma et η ⁽¹²⁾. En effet l'augmentation du nombre de radicaux TCNE⁻ pour les solides chauffés entre 350°C et 450°C peut être due à la désorption de l'eau chimisorbée sur les groupes OH qui libère progressivement les sites donneurs d'électrons (voir plus loin) au fur et à mesure que la température de désorption s'élève. La possibilité pour les groupes OH d'être donneurs d'électrons vis-à-vis du TCNE a été démontré pour les aluminas gamma, η ainsi que l'hydrargillite, la bayerite et la boehmite ⁽¹²⁾. Ces groupes OH possèdent un caractère basique puisque l'empoisonnement d'une alumine gamma par l'acide chlorhydrique détruit au moins 95 % des sites donneurs d'électrons ⁽¹⁸⁾. Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus par ABE ⁽²³⁾ concernant la réaction du trinitrobenzène (T.N.B.) avec une solution de NaOH ou de NH_4OH . Cet auteur a observé dans les spectres U.V. et visible deux bandes à 260-300 m μ et 440-500 m μ qu'il a attribuées aux complexes $(\text{TNB}, 2\text{OH})^-$ diamagnétique et $(\text{TNB}, \text{OH})^-$ qui serait paramagnétique.

Dans le cas de l'alumine amorphe obtenue par voie aqueuse étudiée dans ce travail, il est également très probable que les OH superficiels constituent des centres donneurs d'électrons vis-à-vis du TCNE pour les échantillons activés sous vide à des températures inférieures à 550°C environ. En effet d'une part la décroissance de la concentration en radicaux TCNE⁻ observée pour les échantillons chauffés sous vide de 450°C à 500°C (fig.11) correspond à une diminution, également à partir de 450°C , de la concentration en OH superficiels (fig.12) ; d'autre part l'intensité du signal de RPE de TCNE⁻ adsorbé sur l'alumine amorphe activée sous vide à 470°C est la même pour deux échantillons dont l'un a simplement subi l'activation sous vide à 470°C et dont l'autre a été préalablement traité sous vide à 550°C (température correspondant au minimum de concentration en TCNE⁻ (fig.11) puis réhydraté par la vapeur d'eau à la température ambiante avant d'être évacué sous vide à 470°C (fig.13). Cette réversibilité de comportement sous l'action de la vapeur d'eau montre que les sites responsables de la formation de TCNE⁻ sont étroitement liés à la présence des OH à la surface d'alumine amorphe traitée sous vide à des températures inférieures à 550°C environ.

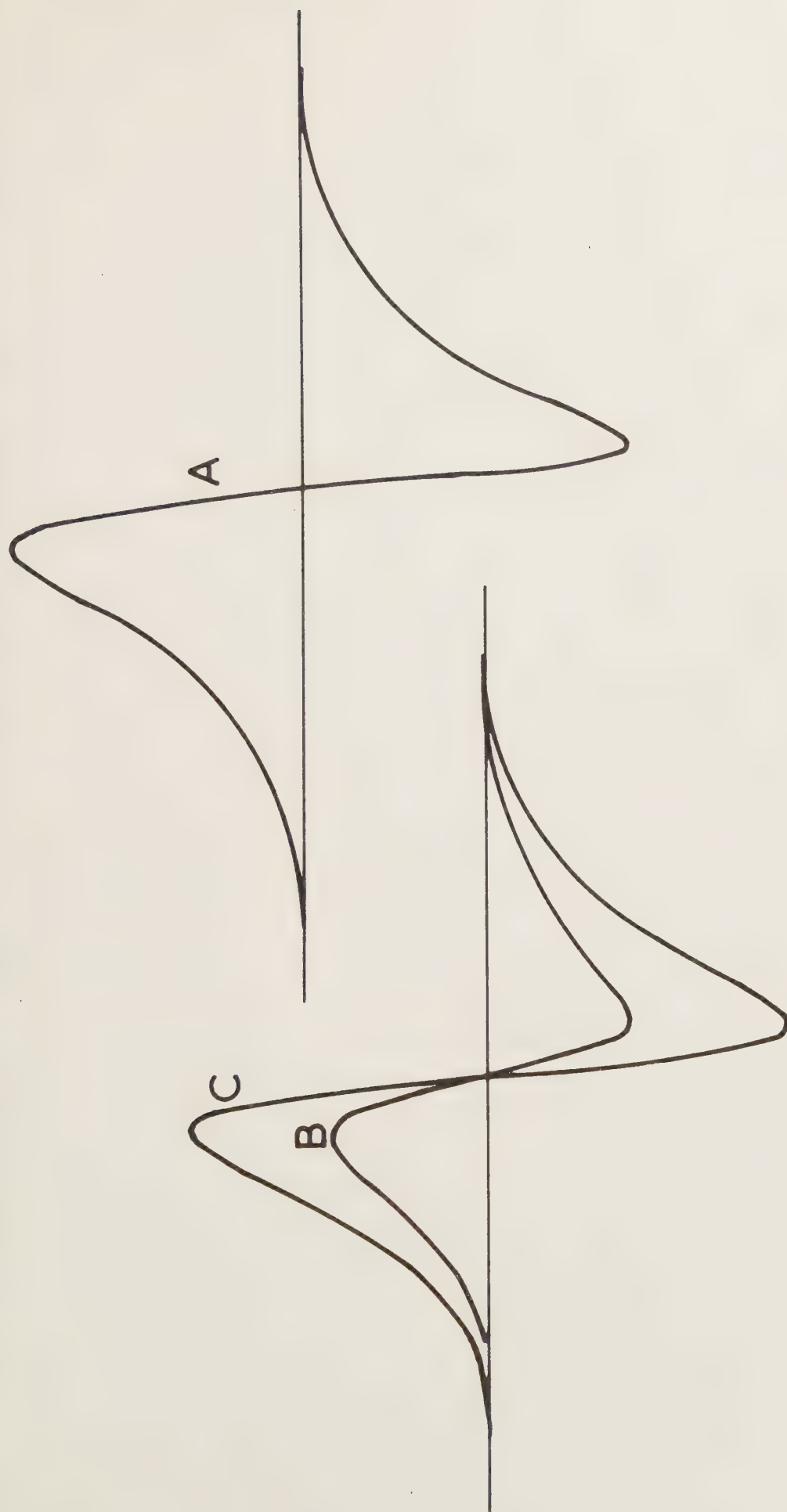


Figure 13 : Effet de l'eau sur le pouvoir réducteur de l'alumine amorphe activée sous vide.

A échantillon activé sous vide à 470°C.

B échantillon activé sous vide à 550°C.

C échantillon activé sous vide à 550°C, réhydraté par la vapeur d'eau à la température ambiante puis chauffé sous vide à 470°C.

Dans le domaine de températures d'activation sous vide comprises entre 480° et 550°C, une étude thermogravimétrique a montré que l'alumine amorphe devenait déficitaire en oxygène, le nombre de lacunes anioniques étant maximal pour les échantillons chauffés sous vide à 500°C ⁽⁴⁾. Il convient donc, dans l'étude des centres donneurs d'électrons, de considérer le rôle que les lacunes d'oxygène peuvent jouer éventuellement. Il a été montré que ces lacunes sont responsables du type n de semi-conductivité (déterminé par effet Seebeck à 450°C ou 500°C) de l'alumine amorphe traitée sous vide entre 450° et 700°C ⁽⁴⁾. Néanmoins, elles ne constituent pas, vis-à-vis du TCNE adsorbé à la température ambiante, des centres donneurs d'électrons puisque l'intensité du signal de R.P.E. de TCNE⁻ décroît rapidement à partir de 450°C (fig.11) alors que le nombre de lacunes anioniques augmente de 450° à 500°C. De plus un traitement dans l'oxygène sec (160 torr) de deux échantillons d'alumine amorphe, l'un à 500°C, l'autre à 680°C, les deux échantillons ayant subi au préalable un chauffage sous vide respectivement à 500°C et 680°C, ne modifie pas les concentrations en TCNE⁻ observées après les seuls chauffages sous vide à 500°C et à 680°C, bien que le chauffage dans l'oxygène doive combler les lacunes anioniques créées au cours du chauffage préalable sous vide ⁽⁴⁾ (fig.14). En revanche, si les lacunes anioniques formées à hautes températures se comportaient à la température ambiante comme des pièges à électrons plus efficaces que le TCNE, la chute de la concentration en TCNE⁻ entre 450° et 550°C pourrait s'expliquer par un tel phénomène. Mais lorsque ces lacunes sont comblées par la réoxydation à 500°C ou à 680°C, les pièges à électrons disparaissent et la concentration en TCNE⁻ devrait augmenter pour les alumines réoxydées. Or les résultats expérimentaux montrent que la concentration en TCNE⁻ est la même, que l'alumine activée sous vide soit réoxydée ou non (fig.14).

Il est possible d'envisager un phénomène de compensation dû à l'élimination d'une partie des OH superficiels (donneurs d'électrons) au cours de la réoxydation qui conduirait à une même concentration en TCNE⁻ pour les échantillons activés seulement sous vide ou réoxydés. Cette hypothèse peut être valable pour l'échantillon activé à 500°C pour lequel les OH superficiels constituent des centres donneurs d'électrons vis-à-vis du TCNE, mais pour les échantillons traités à plus haute température par exemple à 680°, les OH superficiels étant peu nombreux et difficiles à éliminer ⁽²⁴⁾, l'hypothèse précédente ne peut pas s'appliquer, d'autant plus que pour les échantillons activés sous vide au delà de 550°C, les centres donneurs d'électrons vis-à-vis du TCNE sont constitués essentiellement de "défauts" de polarité



Figure 14 : Effet de l'oxygène sur le pouvoir réducteur de l'alumine amorphe
 activée sous vide.
 --- activation sous vide.
 — activation sous vide + 160 torr d' O_2 à la même température +
 vide à la température ambiante.

négative (plusieurs $O^=$ adjacents), comme il est indiqué plus loin. De plus, si la décroissance de la concentration en $TCNE^-$ était principalement due à la présence des lacunes anioniques dont le nombre est maximal pour l'échantillon traité sous vide à $500^\circ C$ ⁽⁴⁾ la courbe de la figure 11 devrait accuser un minimum vers $500^\circ C$, or elle décroît entre 450° et $550^\circ C$. En résumé, les lacunes anioniques elles-mêmes ne semblent pas jouer un rôle important dans la formation des radicaux $TCNE^-$ à la température ambiante.

L'augmentation de la concentration en $TCNE^-$ pour des températures de chauffage sous vide supérieures à $550^\circ C$ et dont le maximum se trouve à $650^\circ C$ (fig.11) suggère la création de centres donneurs d'électrons de nature différente. AMENOMIYA et coll. ⁽²⁵⁾ étudiant la nature et le nombre de sites d'adsorption de l'éthylène par la méthode de thermodésorption à température programmée, ont constaté qu'une température critique, dans l'activation de l'alumine gamma par chauffage sous vide, existait vers $550^\circ C$. D'autres auteurs ont également rapporté que l'activité catalytique de l'alumine gamma croît fortement pour une température d'activation sous vide de $550^\circ C$ ^(26, 27).

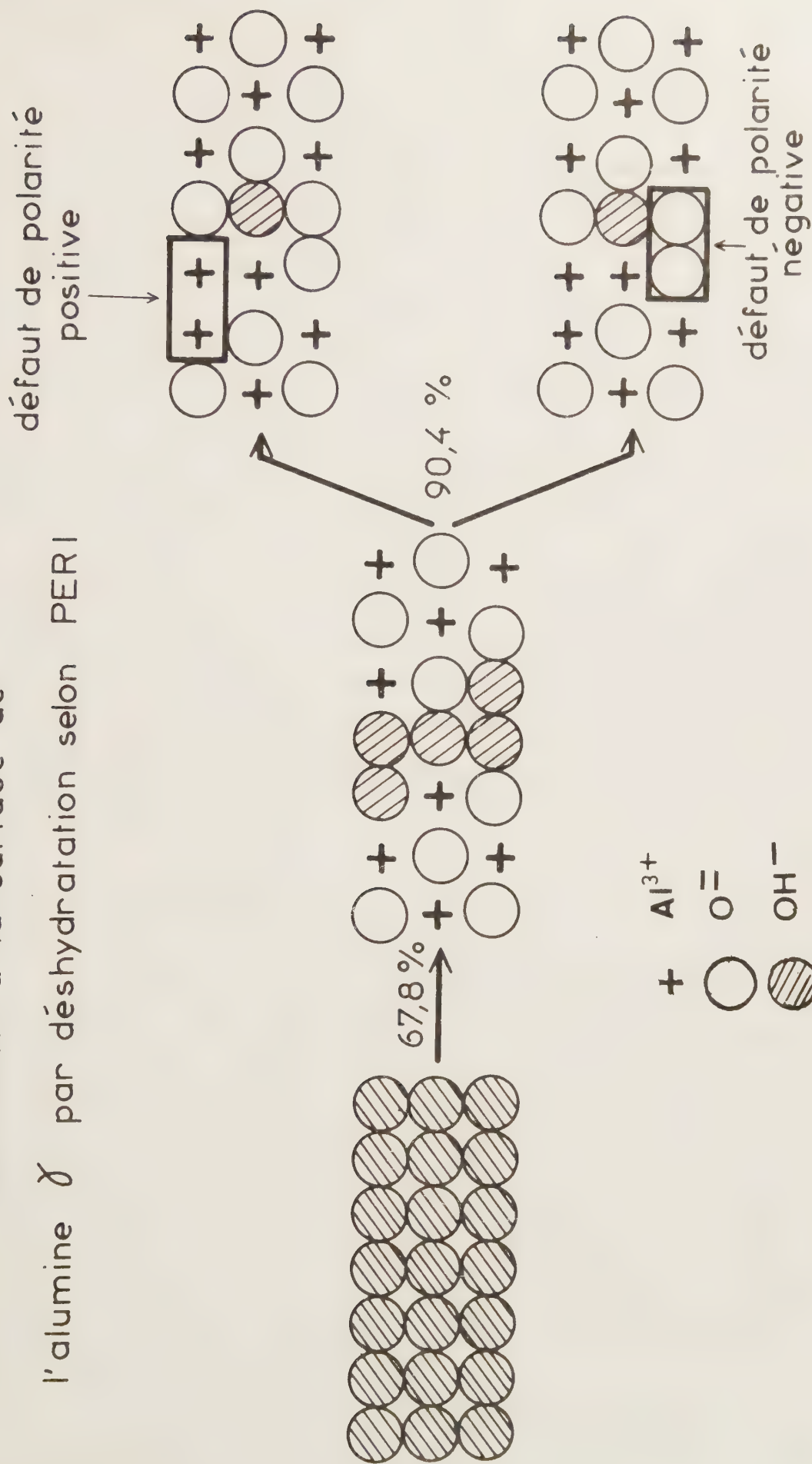
Dans une étude de l'effet de la déshydratation sur la surface de l'alumine gamma, Peri a proposé un intéressant modèle de cette surface ⁽²⁴⁾. Cet auteur admet que, dans une première étape, la déshydratation de l'alumine doit s'effectuer sans laisser plusieurs $O^=$ adjacents ou plusieurs Al^{3+} voisins. Il n'y a donc pas de création de défauts de ce genre sur la surface. Dans une seconde étape, lorsque 68 % environ des OH sont éliminés, une déshydratation plus complète de l'alumine jusqu'à 90,4 % des OH est possible si des défauts sont créés en surface (des $O^=$ adjacents et des Al^{3+} voisins). L'élimination des derniers OH (9,6 %) isolés implique leur migration sur la surface (fig.15).

Pour établir son modèle, Péri a supposé que l'alumine gamma comportait un réseau cristallin parfait et que sa surface était constituée par un seul des plans cristallographiques. De plus cet auteur ne tenait pas compte des relations énergétiques qui devaient gouverner la formation des défauts de surface (des $O^=$ adjacents et des Al^{3+} voisins).

Bien qu'il soit difficile de justifier les hypothèses formulées par Péri ainsi que l'absence de considérations énergétiques concernant la formation des défauts de polarité, le modèle de surface de l'alumine gamma proposé par cet auteur présente un grand intérêt du fait qu'il est à l'heure actuelle le seul modèle de surface qui permette d'interpréter nombre de résultats concernant les propriétés physico-chimiques et catalytiques de diverses variétés d'alumine ^(12, 13, 14, 18, 25).

Figure 15 :

Création de défauts à la surface de l'alumine γ par déshydratation selon PERI



En admettant, comme divers auteurs l'ont déjà fait pour les aluminés gamma et éta ^(18, 12), que le chauffage sous vide au delà de 500-550°C crée à la surface d'alumine amorphe des défauts semblables à ceux proposés par Péri (des $O^{\equiv}$ adjacents et des Al^{3+} voisins), l'augmentation de la concentration en $TCNE^{\equiv}$ observée entre 550° et 650°C (fig.11) peut être expliquée par la création en nombre croissant de défauts de polarité négative (des $O^{\equiv}$ adjacents) dans cet intervalle de température de chauffage sous vide, si ces défauts constituent des pièges à électrons moins efficaces que le $TCNE^{\equiv}$.

Au-delà de 650°C, l'intensité du signal RPE du $TCNE^{\equiv}$ décroît de nouveau jusqu'à 800°C (fig.11). Ce phénomène implique la diminution du nombre de défauts de polarité négative, ayant un caractère donneur, au cours des chauffages sous vide entre 650°C et 800°C. La formation de lacunes d'oxygène à haute température peut rendre compte de ce résultat en admettant raisonnablement que ces lacunes sont créées préférentiellement à partir des défauts de polarité négative, constitués par plusieurs $O^{\equiv}$ adjacents. Comme il a été montré plus haut que les lacunes d'oxygène formées à haute température ne possèdent pas, à la température ambiante, un caractère donneur vis-à-vis du $TCNE^{\equiv}$, la concentration en $TCNE^{\equiv}$ doit donc décroître pour les échantillons chauffés sous vide entre 650° et 800°C par suite de la disparition d'ions $O^{\equiv}$ adjacents.

C. Caractère accepteur.

L'adsorption de la phénothiazine sur l'alumine amorphe donne un spectre R.P.E. mal résolu, présentant une importante dissymétrie (fig.16) qui provient vraisemblablement du fait que la molécule ionisée est figée sur la surface du solide, l'interaction hyperfine anisotrope conduisant alors à une déformation du spectre.

L'évolution de la concentration en ions phénothiazine⁺ avec la température d'activation sous vide (fig.17) est très semblable à celle obtenue avec le $TCNE^{\equiv}$ (fig.11) pour les températures d'activation sous vide comprises entre 350° et 750°C environ. En revanche, pour des températures de chauffage sous vide comprises entre 750°C et 800°C, l'intensité du signal R.P.E. des radicaux phénothiazine⁺ augmente sensiblement tandis que celle des radicaux $TCNE^{\equiv}$ continue à décroître.

La formation des cations radicalaires d'hydrocarbures ^(28, 29) et d'amines aromatiques ⁽³⁰⁾, très sensible à la présence de l'oxygène est interprétée de manières diverses. Selon ROONEY et PINK ⁽²⁸⁾, le transfert de charge peut se produire directement de la molécule aromatique à la surface

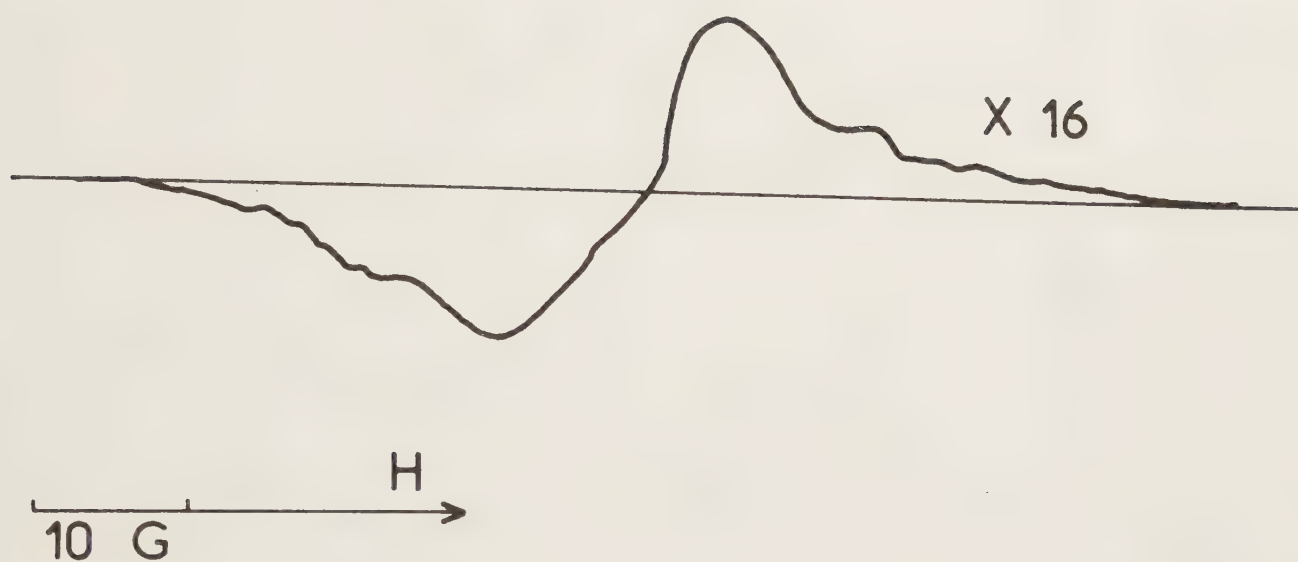


Figure 16 : Signal RPE de phénothiazine⁺ adsorbé sur alumine amorphe.

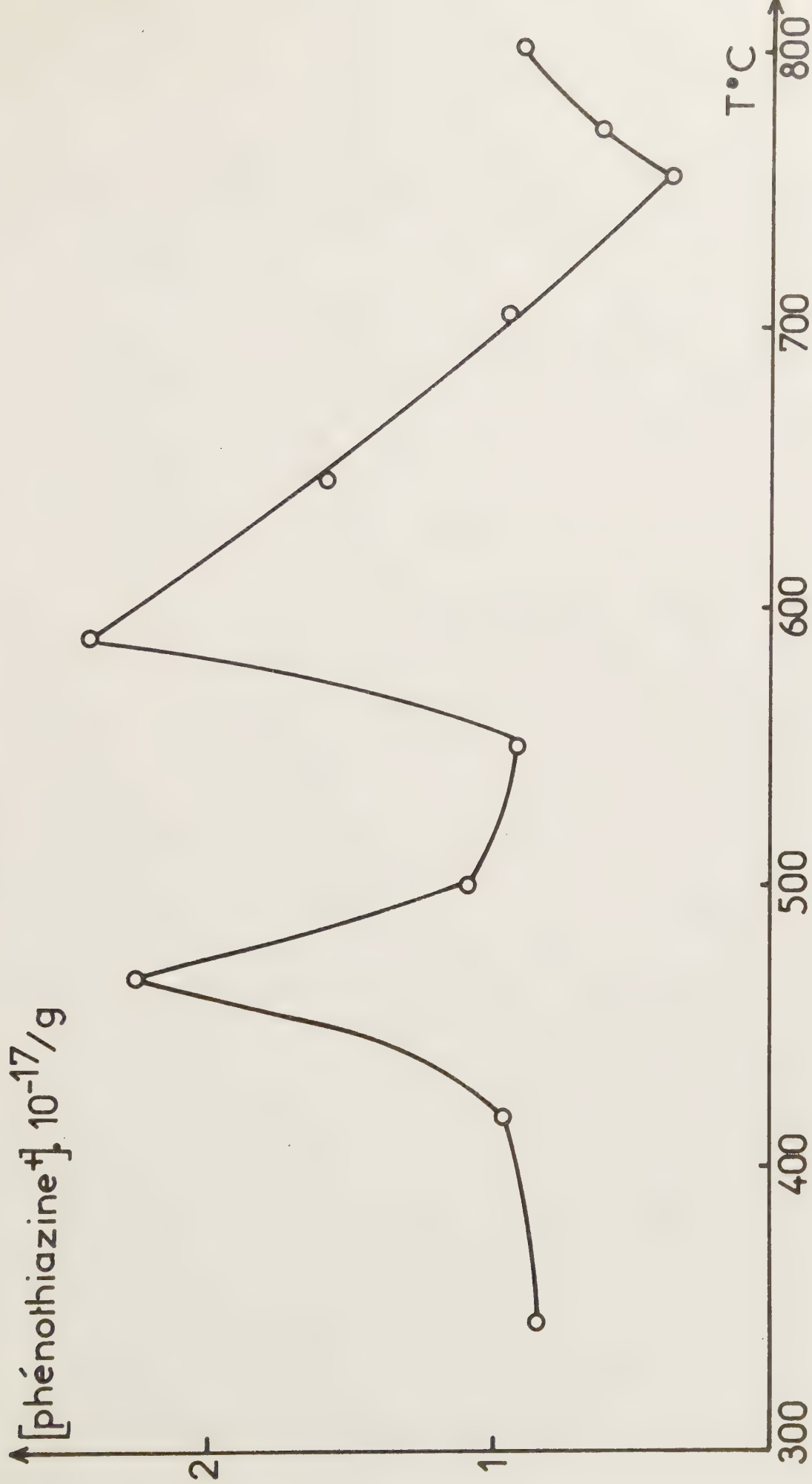


Figure 17 : Evolution du caractère oxydant de l'alumine amorphe avec la température d'activation préalable sous vide.

du solide. L'agent oxydant est alors un site acide de Lewis. Pour d'autres auteurs, l'oxygène chimisorbé à la surface du solide joue un rôle important dans le transfert de charge ^(31, 32) et peut former un complexe oxygène-site de Lewis ⁽³²⁾.

Bien que la formation des cations radicalaires d'hydrocarbures aromatiques à faible potentiel d'ionisation à la surface de la silice-alumine et des alumines soit un phénomène connu, les sites responsables de ce transfert de charge n'ont pu encore être clairement définis. Néanmoins, ces sites, empoisonnés par des bases telles que l'ammoniac et la pyridine, possèdent un caractère acide ^(18, 33). Il faut cependant noter que tous les centres acides ne sont pas des sites accepteurs, car le nombre de ces derniers est très inférieur à celui des centres acides ⁽¹⁸⁾.

La première montée de la courbe de la figure 17, entre 350° et 460°C environ, peut être attribuée, comme dans le cas de l'adsorption du TCNE, au départ d'eau chimisorbée qui libère à la surface d'alumine amorphe des sites accepteurs d'électrons capables d'ioniser la phénothiazine en son radical positif. Pour des températures d'activation sous vide comprises entre 460° et 550°C, l'intensité du signal RPE de phénothiazine⁺ décroît sensiblement (fig.17). Le même phénomène a été observé par KODRATOFF ⁽¹⁸⁾ pour les alumines gamma et éta chauffées sous vide entre 500° et 600°C. Pour expliquer ce résultat Kodratoff a formulé l'hypothèse d'une diminution de la force oxydante des sites acides de Lewis, dont le nombre augmente, dans cet intervalle de température d'activation sous vide. Bien que cette hypothèse nécessite d'autres preuves expérimentales pour être tout à fait justifiée, elle a le mérite d'être à l'heure actuelle, la seule formulée pour rendre compte de l'évolution du caractère accepteur de diverses variétés d'alumine activées sous vide entre 450°C et 600°C environ. Il faut cependant considérer le fait qu'une petite fraction seulement de tous les sites acides de Lewis existant à la surface du solide possède un caractère accepteur ⁽¹⁸⁾ responsable de la formation des radicaux phénothiazine⁺. Dès lors, il suffit que le chauffage sous vide entre 460° et 550°C, d'une part engendre à la surface d'alumine amorphe des sites de Lewis plus nombreux mais dont la plupart ne possèdent pas un caractère accepteur suffisant à cause de leur force acide affaiblie, et d'autre part modifie la force des sites accepteurs existant déjà après l'activation sous vide à des températures plus basses pour que l'intensité du signal R.P.E. des radicaux phénothiazine⁺ décroisse malgré une augmentation du nombre total des sites de Lewis.

Au-delà de 550°C la création de défauts dans le réseau implique selon Peri ⁽²⁴⁾, la formation de nouveaux sites, les uns de polarité négative, les autres de polarité positive. Comme il a été attribué plus haut aux défauts de polarité négative le pouvoir de céder un électron au TCNE, les centres polarisés positivement (plusieurs Al^{3+} adjacents) peuvent arracher un électron à la phénothiazine, ce qui explique la croissance de la concentration en phénothiazine⁺ pour les échantillons activés sous vide entre 550° et 600°C environ (fig.17). Au-dessus de 600°C l'intensité du signal RPE de phénothiazine⁺ décroît jusqu'à 750°C puis augmente de nouveau jusqu'à 800°C (fig.17). Ces derniers résultats doivent être interprétés en tenant compte de la complexité des défauts créés à la surface d'alumine amorphe par chauffage sous vide poussé (10^{-6} torr) à haute température ^(4, 5, 6). Rappelons qu'un chauffage sous vide poussé au-delà de 500°C crée à la surface d'alumine amorphe des lacunes d'oxygène ainsi que des lacunes cationiques et le type de semiconductivité passe de n à p lorsque la température dépasse 730°C environ ⁽⁴⁾, ce qui démontre que la concentration en lacunes cationiques l'emporte finalement sur celle des lacunes anioniques. La décroissance de la concentration en ions phénothiazine⁺ pour des échantillons chauffés sous vide entre 600° et 750°C ne peut être interprétée que par la destruction des défauts de polarité positive (plusieurs Al^{3+} adjacents) responsables de la formation des radicaux phénothiazine⁺ à la surface d'alumine amorphe activée sous vide au-delà de 550°C. La formation des lacunes cationiques, de préférence à partir des centres polarisés positivement (plusieurs Al^{3+} adjacents) entraînerait précisément une diminution du nombre de ces derniers. Cette hypothèse implique que les lacunes cationiques créées par la distillation d'aluminium métallique à partir des défauts de polarité positive n'interviennent pas elles mêmes, comme les lacunes anioniques vis-à-vis du TCNE, dans la formation des radicaux phénothiazine⁺. Ces lacunes cationiques ne sont donc pas efficaces (même si elles sont chargées positivement) dans la capture d'un électron de la phénothiazine.

Pour expliquer l'augmentation du nombre de radicaux phénothiazine⁺ formés à la surface d'alumine amorphe activée sous vide entre 750° et 800°C, il est nécessaire d'envisager l'existence de sites accepteurs d'électrons de nature différente. Nous avons vu que dans cet intervalle de température de chauffage sous vide, l'alumine amorphe devient semi-conductrice du type p, les porteurs de charge étant des lacunes cationiques ⁽⁴⁾. La courbe de la figure 17 montre que les centres de polarité positive, créés à partir de 550°C sous vide, ont presque complètement perdu leur caractère accepteur

d'électrons au cours des chauffages sous vide aux environs de 750°C. En effet la concentration en phénothiazine⁺ correspondant au premier minimum (vers 550°C) est supérieure à celle observée pour le second (vers 750°C). Les lacunes cationiques créées au-delà de 750°C sous vide ne sont donc plus formées, comme précédemment, à partir des centres polarisés positivement. En attribuant à ces lacunes cationiques (formées à partir de 750°C environ sous vide) le pouvoir d'arracher un électron à la phénothiazine, la concentration en phénothiazine⁺ pour les échantillons activés sous vide entre 750°C et 800°C doit augmenter comme l'indique la courbe de la figure 17.

III. CONCLUSIONS.

La présente étude a permis de mettre en évidence la complexité de la surface d'alumine amorphe activée sous vide entre 350° et 800°C. En effet il existe à la surface d'alumine amorphe au moins deux types de centres donneurs et trois types de centres accepteurs d'électrons de nature différente, selon la température de l'activation sous vide. Aux températures modérées (inférieures à 550°C), les sites donneurs d'électrons peuvent s'identifier avec les groupes OH superficiels et les centres accepteurs sont sans doute des sites acides de Lewis, dont la nature n'a pu être précisée. A des températures dépassant 550°C environ, les défauts les uns de polarité négative (plusieurs O⁼ adjacents), les autres de polarité positive (plusieurs Al³⁺ adjacents) apparaissent, les premiers possédant un caractère donneur d'électrons tandis que les seconds peuvent fonctionner comme centres accepteurs. Au-delà de 600-650°C la formation de lacunes anioniques et cationiques ⁽⁴⁾, n'ayant pas de propriétés de donneurs ou d'accepteurs d'électrons, respectivement vis-à-vis du TCNE et de la phénothiazine adsorbés à la température ambiante, semble s'effectuer préférentiellement à partir de ces défauts de polarité, dont le nombre de ce fait diminue rapidement. Enfin pour les échantillons activés sous vide de 750°C à 800°C, le nombre de centres donneurs d'électrons continue à décroître alors que celui des centres accepteurs augmente nettement. Les lacunes cationiques créées à haute température qui sont responsables du type p de la semi-conductivité des échantillons activés sous vide au-delà de 730°C ⁽⁴⁾ peuvent vraisemblablement fonctionner comme centres accepteurs d'électrons, ce qui explique l'augmentation du nombre des centres accepteurs pour les échantillons activés sous vide à des températures supérieures à 750°C.

Il est possible que la surface d'alumine amorphe activée sous vide poussé présente en réalité une complexité encore plus grande que ne le laissent supposer les résultats obtenus à partir de l'étude des défauts superficiels ponctuels de structure ⁽⁴⁾ et de celle des propriétés de "transfert de charge" qui fait l'objet de ce chapitre. Néanmoins, d'une part nous avons déjà pu relier l'activité catalytique de l'alumine amorphe dans l'oxydation du CO à ses défauts superficiels de structure ^(5, 6), ce qui semblerait valider les hypothèses formulées sur ces défauts superficiels. D'autre part, bien que les hypothèses avancées dans cette étude ne constituent qu'une tentative d'approche, il est remarquable que les résultats obtenus permettent d'interpréter certains résultats d'adsorption de la pyridine sur l'alumine amorphe, et de relier l'activité catalytique de cet oxyde dans la réaction d'isomérisation du butène-1 à son caractère oxydo-réducteur comme il sera montré dans les chapitres suivants.

CHAPITRE III

ETUDE THERMOGRAVIMETRIQUE DE L'ADSORPTION DE LA PYRIDINE PAR L'ALUMINE AMORPHE

I. INTRODUCTION.

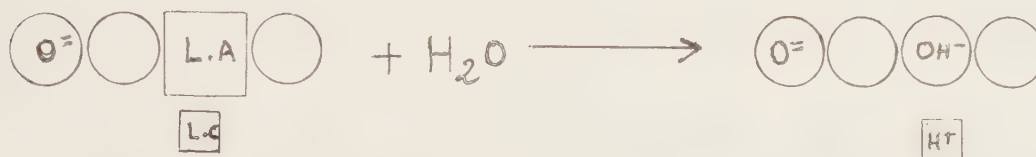
Pendant les vingt dernières années de nombreux travaux ont été consacrés à la détermination de l'acidité des surfaces oxydes à cause du rôle joué par les sites acides dans de nombreuses réactions. Ainsi plusieurs méthodes de dosage de l'acidité des catalyseurs oxydes ont été mises au point dont le titrage en milieu aqueux⁽³⁴⁾ et en milieu non aqueux^(35, 36), la chimisorption de bases azotées^(37, 38, 39).

La méthode de de MOURGUES⁽⁴⁰⁾ permet le dosage de l'acidité de Brönsted par échange du proton avec une solution M d'acétate d'ammonium. Celle préconisée par TRAMBOUZE⁽⁴¹⁾ donne accès à l'acidité de Lewis par titrage avec des bases de Lewis. La chimisorption de bases telles que l'ammoniac, la pyridine ou la quinoléine semble être la méthode la plus appropriée pour la détermination de l'acidité et de la force acide dans les conditions réactionnelles en catalyse hétérogène. Cette acidité est généralement chiffrée par la quantité de réactif chimisorbé sous une pression et à une température données, ou par la quantité de réactif retenu par le solide après désorption à une température donnée.

Récemment les méthodes spectroscopiques (spectroscopies I.R., U.V. et R.P.E.) ont apporté de nombreux renseignements concernant la nature de l'acidité des alumines. C'est ainsi que l'étude par spectroscopie I.R. de l'adsorption de bases azotées a montré qu'une alumine déshydratée présentait des sites acides de Lewis attribués aux atomes d'aluminium rendus accessibles par la déshydratation⁽⁴²⁾. En revanche la présence d'acidité de Brönsted à la surface des alumines est controversée^(43, 44).

TUNG et coll.⁽⁴⁵⁾ admettent la formation d'une acidité de Brönsted sur l'alumine par suite de l'ionisation d'une molécule d'eau. Le groupe OH^-

résultant de cette dissociation se fixe sur une lacune anionique située dans la couche superficielle d'ions oxygène et le proton se fixe sur une lacune cationique de la couche adjacente :



L.A. = Lacune anionique.

L.C. = Lacune cationique.

Dans une étude par I.R. de l'adsorption de l'ammoniac sur l'alumine gamma déshydratée à 800°C, PERI ⁽¹⁰⁾ a conclu que l'ammoniac est adsorbé en grande partie sous forme de NH₃. Toutefois cet auteur a mis en évidence la formation d'ions tels que NH₂⁻ qui seraient produits sur un nombre limité de sites responsables de l'activité catalytique de l'alumine dans l'isomérisation du butène-1 ⁽¹⁰⁾. Plus récemment, PANNETIER et coll. ⁽⁴⁶⁾, étudiant par thermodésorption la nature de l'ammoniac adsorbé sur l'alumine gamma, ont mis en évidence des produits de sa décomposition à partir d'une température de désorption de 400°C.

L'adsorption de la pyridine sur diverses variétés d'alumine a été également étudiée au moyen de la thermogravimétrie ⁽³⁹⁾ et de la spectrométrie infra-rouge ⁽⁴⁴⁾. Trois modes de liaison entre la pyridine et ces solides ont été généralement postulés :

- Liaison par adsorption physique
- Liaison par pont hydrogène et
- Liaison par chimisorption sur des sites acides de Lewis.

La spectrométrie infra-rouge permet de différencier les sites acides de Lewis de forces différentes d'après l'évolution des bandes d'absorption au cours de la désorption de la pyridine.

Des études comparées de l'adsorption de la pyridine et de l'ammoniac sur différentes variétés d'alumine au moyen de la thermogravimétrie et de la spectrométrie infra-rouge ont montré que la pyridine restait fixée au solide à des températures plus élevées que l'ammoniac en raison de l'écart entre les potentiels d'ionisation de ces deux composés ⁽⁴⁴⁾ (pyridine 9,2 ev, ammoniac 10,9 ev) et que, pour la même raison seule la pyridine pouvait former avec certains sites oxydants des complexes de "transfert de charge" ⁽³⁹⁾.

Plus récemment, STOLZ et coll. ⁽⁴⁷⁾ étudiant par infra-rouge l'adsorption de la pyridine sur l'alumine "Dégussa", et s'inspirant du modèle de surface proposé par PERI concernant l'alumine gamma ⁽²⁴⁾, ont attribué à des complexes formés par interaction entre la pyridine et des défauts de surface constitués par des ions aluminium adjacents, différenciant les uns des autres par leur densité locale de charge, les bandes observées à 1617, 1624 et 1634 cm^{-1} .

Certains travaux sur les alumines gamma et γ mentionnent le caractère acide des sites oxydants développés par la surface de ces solides ⁽¹⁸⁾. De même dans le cas de l'alumine amorphe, étudiée dans ce travail, l'adsorption de l'ammoniac à 260°C sous une pression de 100 torr, suivie d'une désorption à la même température pendant 1 h, a pour effet de détruire au moins 50 % des sites oxydants du solide préalablement activé sous vide à 470°C. Les centres oxydants vis-à-vis de la phénothiazine possèdent donc un caractère acide.

Afin d'apporter des renseignements complémentaires sur le lien existant entre centres acides et sites oxydants et dans le but d'étudier l'acidité et la force acide de la surface de l'alumine amorphe, nous avons déterminé par thermogravimétrie les quantités de pyridine Q_{25} , Q_{180} et Q_{260} retenues par le solide après désorption du réactif respectivement à 25°, 180° et 260°C. L'adsorption de la pyridine est effectuée à 25°C sur des échantillons préalablement activés sous vide à une température comprise entre 350° et 800°C.

II. RESULTATS ET DISCUSSIONS.

L'ensemble des résultats obtenus, résumés dans le tableau III, indiquent que la quantité Q de pyridine retenue par le solide dépend de la température T' de désorption et de la température T d'activation préalable des échantillons. Pour une température T donnée la quantité de base retenue par le solide diminue quand T' augmente. Le chauffage du solide ayant adsorbé de la pyridine à 25°C à des températures T' croissantes fait donc décroître l'interaction ou détruit la liaison site-adsorbat, ce qui indique que les sites acides du solide sont énergétiquement différents.

La figure 18 montre que la quantité Q_{25} ainsi que la différence $Q_{25} - Q_{180}$ diminuent quand la température d'activation sous vide croît. Ceci tend à montrer qu'une grande partie des centres qui restent combinés avec la pyridine entre 25° et 180°C est constituée de sites de force relativement faible et dont le nombre décroît lorsque la température T de traitement

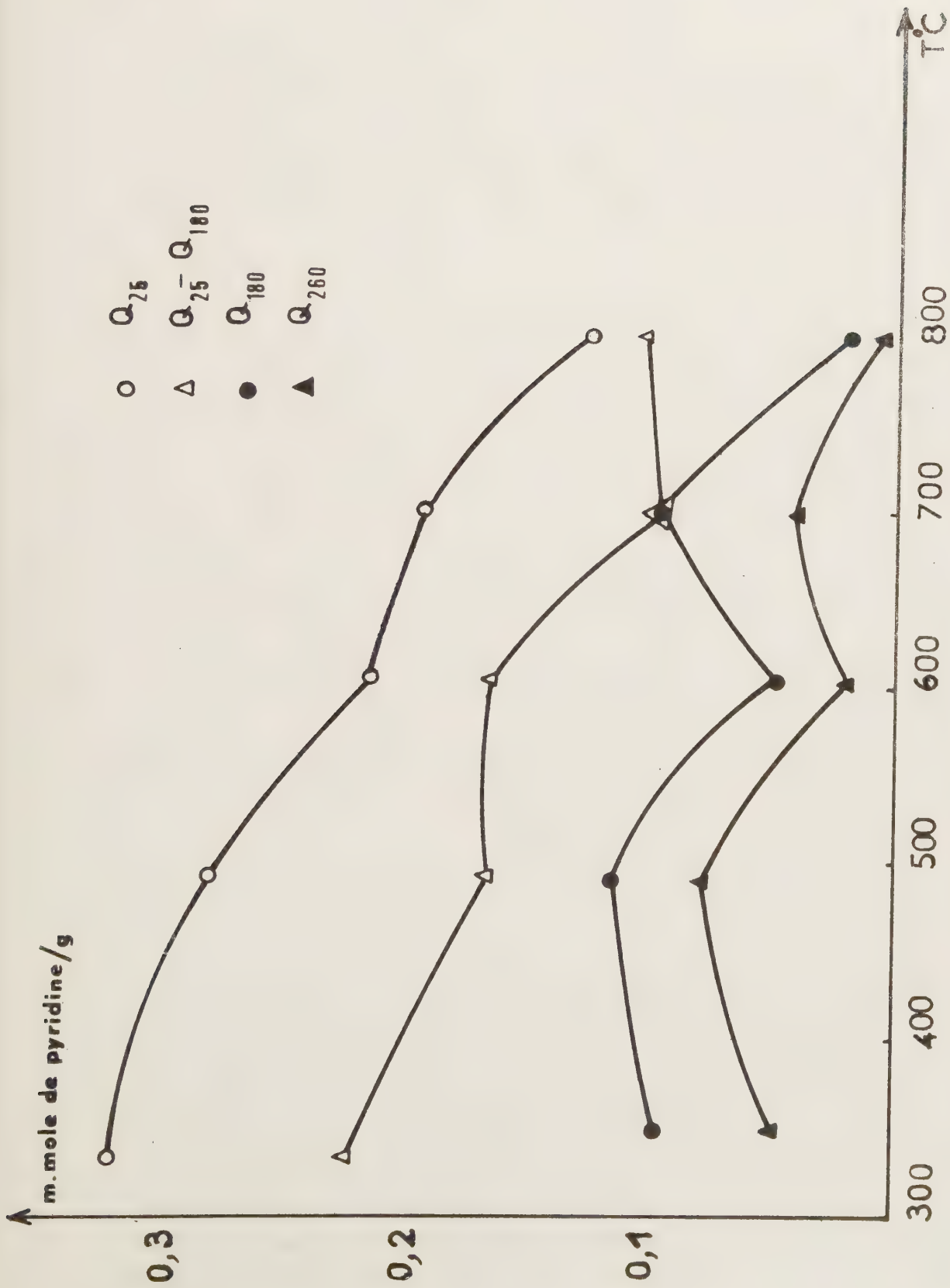


Figure 18 : Evolution de l'acidité de l'alumine amorphe en fonction de la température de traitement thermique sous vide.

préalable du catalyseur croît. Il est probable que ces sites sont formés par des groupes hydroxyles de la surface susceptibles de se combiner avec la pyridine par liaison hydrogène, entre l'atome d'hydrogène du groupe hydroxyle et l'atome d'azote de l'adsorbat :



PICHAT ⁽⁴⁴⁾ a déjà montré par spectroscopie infra-rouge l'existence de telles liaisons entre la pyridine et l'alumine gamma jusqu'à 150°C, température au-delà de laquelle la désorption du réactif pyridine fait disparaître les bandes d'absorption à 1444 et 1590 cm⁻¹ caractéristiques de ces liaisons hydrogènes.

Température d'activation	352	490	604	701	800
m.mole/g	0,33	0,29	0,22	0,20	0,13
Q_{25} m.mole/m ² ·10 ²	0,318	0,312	0,269	0,250	0,171
m.mole/g	0,10	0,12	0,05	0,10	0,02
Q_{180} m.mole/m ² ·10 ²	0,096	0,129	0,061	0,125	0,026
m.mole/g	0,05	0,08	0,02	0,04	0,005
Q_{260} m.mole/m ² ·10 ²	0,048	0,086	0,024	0,05	0,006
m.mole/g	0,23	0,17	0,17	0,10	0,11
$Q_{25} - Q_{180}$ m.mole/m ² ·10 ²	0,222	0,183	0,208	0,125	0,145

Tableau III

Effet de la température de traitement thermique sous vide sur l'acidité de l'alumine amorphe

Les courbes de la figure 18 montrent que les quantités Q_{180} et Q_{260} , croissantes aux basses températures d'activation sous vide sont maximales vers 470°C, température à laquelle la surface des échantillons présente également un maximum pour les sites oxydants vis-à-vis de la phénouthiazine, comme il a été montré au chapitre II. Un certain parallélisme existe donc entre l'évolution du nombre de sites oxydants et le nombre de centres restant combinés avec la pyridine après un chauffage à 180° ou à 260°C pour des températures d'activation sous vide ne dépassant pas 550°C. Or dans ce domaine de température de traitement thermique sous vide, en plus

des centres acides de Lewis conduisant à une liaison par coordinance avec la pyridine, des sites oxydants tels que $O-Al-O^{(+)}$ ⁽¹²⁾ peuvent conduire à un complexe de "transfert de charge" ⁽³⁹⁾ avec ce réactif (potentiel d'ionisation = 9,2 ev).

Pour des températures d'activation sous vide supérieures à 550°C, le nombre des "centres acides" correspondant à Q_{180} et Q_{260} présente un maximum vers 700°C (fig.18) et le nombre de sites oxydants vis-à-vis de la phénothiazine accuse également un maximum pour le solide activé sous vide à 600°C (chapitre II). Un décalage d'environ 100°C, concernant la température d'activation sous vide de l'alumine amorphe, existe donc dans l'apparition des maxima du nombre des "sites acides" et celui des sites oxydants. Il faut cependant noter que la quantité de sites retenant la pyridine après un chauffage sous vide à 180°C ou à 260°C est toujours très grande par rapport au nombre de sites oxydants vis-à-vis de la phénothiazine.

III. CONCLUSION.

Cette étude a permis de chiffrer "l'acidité" de l'alumine amorphe activée préalablement sous vide par la quantité de pyridine qui reste combinée avec le solide après l'évacuation à différentes températures. Les valeurs obtenues, variant avec la température, mesurent un nombre de sites dont il est difficile de préciser la nature au seul vu de leur évolution en fonction du traitement thermique sous vide. Cependant la présente étude montre que :

- la surface d'alumine amorphe développe dans les mêmes conditions une acidité comparable à celle obtenue avec une alumine γ ⁽³⁹⁾ préparée selon la méthode décrite par Mc. IVER ⁽³⁷⁾.

- Le caractère "acide" de l'alumine amorphe étudiée par adsorption de la pyridine dépend dans une large mesure de son état d'hydratation. En particulier certains groupes hydroxyles dont le nombre diminue avec la déshydratation du solide constituent des sites susceptibles de fixer la pyridine à basse température par liaison hydrogène.

- Bien que la quantité de pyridine retenue à la surface de l'alumine amorphe après un chauffage sous vide à 180°C ou à 260°C soit toujours très grande par rapport au nombre de centres oxydants vis-à-vis de la phénothiazine, un certain parallélisme observé dans l'allure générale de l'évolution de la quantité de pyridine fixée et celle du nombre des sites oxydants tend à montrer que la pyridine est capable de former avec certains sites oxydants ($-O-Al-O^+$ et/ou des sites de polarité positive) des complexes de "transfert de charge".

CHAPITRE IV

ACTIVITE CATALYTIQUE DE L'ALUMINE AMORPHE DANS LA REACTION D'ISOMERISATION DU BUTENE-1

I. INTRODUCTION.

La réaction d'isomérisation des oléfines et particulièrement le déplacement de la double liaison a été souvent choisi comme test de l'activité catalytique des catalyseurs oxydes. Le mécanisme demeure controversé et plusieurs types de réactions doivent être envisagées suivant la nature acide, basique ou électronique (oxydo-réductrice) du catalyseur.

A. Réaction acide.

Au cours des vingt dernières années les catalyseurs solides acides ont été largement étudiés dans un double but : développement des connaissances fondamentales concernant les réactions de transfert d'hydrogène et intérêt industriel, surtout en pétrochimie.

Les silices-alumines sont les plus fréquemment utilisées dans le craquage d'hydrocarbures qui s'accompagne le plus souvent de réactions d'isomérisation. Cependant diverses variétés d'alumines ont été également employées dans ces réactions. La réaction d'isomérisation des butènes peut résulter d'un réarrangement du squelette carboné (formation du composé iso), d'un processus de migration de la double liaison ou de l'isomérisation géométrique (cis-trans). Il est généralement admis que l'isomérisation squelettale commence à des températures supérieures à 300°C alors que les produits résultant de la migration de la double liaison ou de l'isomérisation géométrique apparaissent à des températures beaucoup plus basses.

La plupart des chercheurs attribuent aux centres acides de la surface d'alumines et de silices-alumines l'activité isomérisante et admettent la formation d'ions carboniums comme produits intermédiaires. Cependant les résultats obtenus en présence de silices-alumines sont différents de ceux

obtenus au contact des alumines et il semblerait que les sites actifs et par conséquent les complexes intermédiaires ne sont pas les mêmes pour les deux types de catalyseurs ⁽⁴⁸⁾. HIRSHLER ⁽⁴⁹⁾ et CHAPMANN ⁽⁵⁰⁾ attribuent aux protons de la surface le pouvoir de donner naissance aux ions carboniums. Pour OZAKI ⁽⁵¹⁾ et SCHWAB ⁽¹¹⁾ aussi bien les centres acides de Brönsted que les sites acides de Lewis conduisent aux ions intermédiaires.

Cependant dans le cas des alumines calcinées à haute température la plupart des auteurs estiment que ce sont les ions aluminium de la surface, sites accepteurs d'électrons, qui interviennent dans le mécanisme de l'isomérisation ^(11, 45, 52).

Parmi les nombreux schémas réactionnels proposés concernant la migration de la double liaison et l'isomérisation géométrique des butènes, celui le plus généralement admis consiste en l'interconversion directe des trois isomères :



Dans une étude réalisée au contact de divers catalyseurs oxydes, BROUWER ⁽⁵³⁾ a constaté que les vitesses d'isomérisation et la sélectivité dépendaient de la composition du catalyseur, du degré d'hydratation de la surface et de la configuration de l'oléfine initiale. HIGHTOWER et coll. ⁽⁴⁸⁾ trouvent à partir du butène-1 une sélectivité (rapport cis/trans) égale à 1 au contact de la silice-alumine et voisine de 2 en présence d'alumine. HAAG et PINES ⁽⁵²⁾ ont noté une sélectivité de 4,4 en présence d'alumine pure.

B. Réaction basique.

Les oléfines possédant des hydrogènes allyliques peuvent s'isomériser en présence de bases fortes. La facilité d'une telle réaction dépend de l'acidité des hydrogènes en position allylique et de la force de la base.

La réaction d'isomérisation des butènes en présence de divers catalyseurs basiques a fait l'objet de nombreuses recherches. Des hydroxydes tels que NaOH, KOH, LiOH isomérisent le butène-1 en butènes-2 à partir de 300°C environ ⁽⁵⁴⁾. Plusieurs auteurs étudiant des catalyseurs au Na dispersé sur alumines ou additionné à un composé organique pour former avec le Na un composé organosodique, ont proposé comme intermédiaire un carbanion stabilisé par résonance pour expliquer l'activité et la sélectivité importantes de ces

Dans le but de relier certaines propriétés de surface de l'alumine amorphe précédemment étudiée à l'activité catalytique de ce solide il a paru intéressant d'étudier les modifications apportées à l'activité et à la sélectivité des échantillons dans la réaction d'isomérisation du butène-1, par des traitements isothermes sous vide poussé (10^{-6} torr) entre 260° et 800°C.

Des expériences d'empoisonnement sélectif ont permis de préciser la nature des centres actifs dans cette réaction.

II. RESULTATS ET DISCUSSIONS.

100 mg d'alumine amorphe sont déposés sur le verre fritté du micro-réacteur et traités pendant 15 h sous vide (10^{-6} torr) à une température comprise entre 260° et 800°C. Le microréacteur est ensuite isolé du système à vide et la température du four est réglée à 260°C, température de la réaction. Les échantillons sont renouvelés après chaque test catalytique. Le réactif butène-1 dilué à 10 % dans l'hydrogène ou l'hélium est alors admis dans le microréacteur avec un débit total de 6 l/h. L'analyse des gaz réactionnels commence deux minutes après l'introduction du réactif et elle est poursuivie pendant 60 minutes environ. Dans ces conditions opératoires l'isomérisation du butène-1 conduit uniquement aux cis et trans butènes-2. Quelques traces de butanes ont été parfois détectées. En revanche l'analyse ne révèle aucune trace d'isobutène ou des produits de polymérisation et de craquage.

A. Vieillissement du catalyseur.

Lorsque le mélange réactionnel butène-1/hydrogène est envoyé sur le catalyseur, il se produit une diminution très rapide du taux de transformation au cours des quinze premières minutes de la réaction. L'activité isomérisante se stabilise ensuite lentement et atteint un pseudo-palier dont l'activité est négligeable devant l'"activité initiale" (déterminée deux minutes après l'introduction du réactif).

Il faut noter que l'alumine amorphe non traitée sous vide est inactive. De même, les échantillons préalablement activés sous vide à une température inférieure à 350°C présentent une activité négligeable.

Tous les échantillons activés sous vide entre 400 et 800°C semblent subir la même loi de vieillissement. Pendant toute la durée de la désactivation le rapport $\frac{\text{cis butène-2}}{\text{trans butène-2}}$ reste voisin de 0,60, valeur assez peu différente de celle correspondant à l'équilibre thermodynamique (0,48 à 260°C) ⁽⁵⁹⁾.

La courbe de la figure 19 ainsi que le tableau IV montrent l'évolution de l'activité et de la sélectivité d'un échantillon activé à 470°C sous vide au cours des soixante premières minutes de la réaction. La désactivation étant rapide dans les dix premières minutes, trois échantillons ont servi dans l'établissement de cette courbe de vieillissement.

Temps	1 mn 30 s	2 mn	3 mn 30 s	10 mn	20 mn	32 mn	45 mn
% conversion	15,4	7	2,36	0,92	0,72	0,6	0,55
rapport $\frac{\text{cis butène-2 (\%)}}{\text{trans butène-2 (\%)}}$	0,62	0,64	0,64	0,57	0,53	-	-

Tableau IV

Evolution de l'activité et de la sélectivité de l'alumine amorphe, préalablement activée sous vide à 470°C, au cours de la réaction

Plusieurs auteurs ont signalé l'existence d'un phénomène de désactivation au cours des réactions d'isomérisation effectuées en régime dynamique au contact de certaines variétés d'alumine. Ainsi BIELIKOFF⁽⁶⁰⁾ a trouvé que l'alumine γ présentait un encrassement important au cours de la réaction d'isomérisation du butène-1 et que durant la désactivation la sélectivité $\left(\frac{\text{cis butène-2}}{\text{trans butène-2}}\right)$ restait constante et égale à 0,7.

Dans une étude de l'isomérisation du cis butène-2 sur une alumine gamma déshydratée à haute température BROUWER⁽⁵³⁾ a observé une diminution brutale de la quantité de butène-1 formée suivie d'une stabilisation de celle-ci. La décroissance est plus lente pour le trans butène-2 formé, mais se poursuivait tout au long de l'essai.

ROONEY et PINK⁽³³⁾ pensent que les sites de Lewis sont responsables d'un dépôt de polymère ou de "coke" qui désactivait l'alumine pour des réactions telles que le cracking ou l'isomérisation. Mc IVER et coll.⁽⁶¹⁾ ont noté des phénomènes de désactivation au cours de l'isomérisation du pentène-1 sur l'alumine γ calcinée à haute température. Ces auteurs rejettent l'hypothèse d'un empoisonnement des centres actifs par des traces d'eau présentes éventuellement dans le mélange réactionnel ou par un dépôt de résidu carbonné.

Nos résultats expérimentaux confirment cette idée puisque d'une part le changement du gaz diluant hydrogène $R(H_2O \leq 10 \text{ vpm})$ par l'hydrogène très pur (N_{55}) paraît ne pas affecter la loi de vieillissement et d'autre part, le

Taux de
Conversion(%)

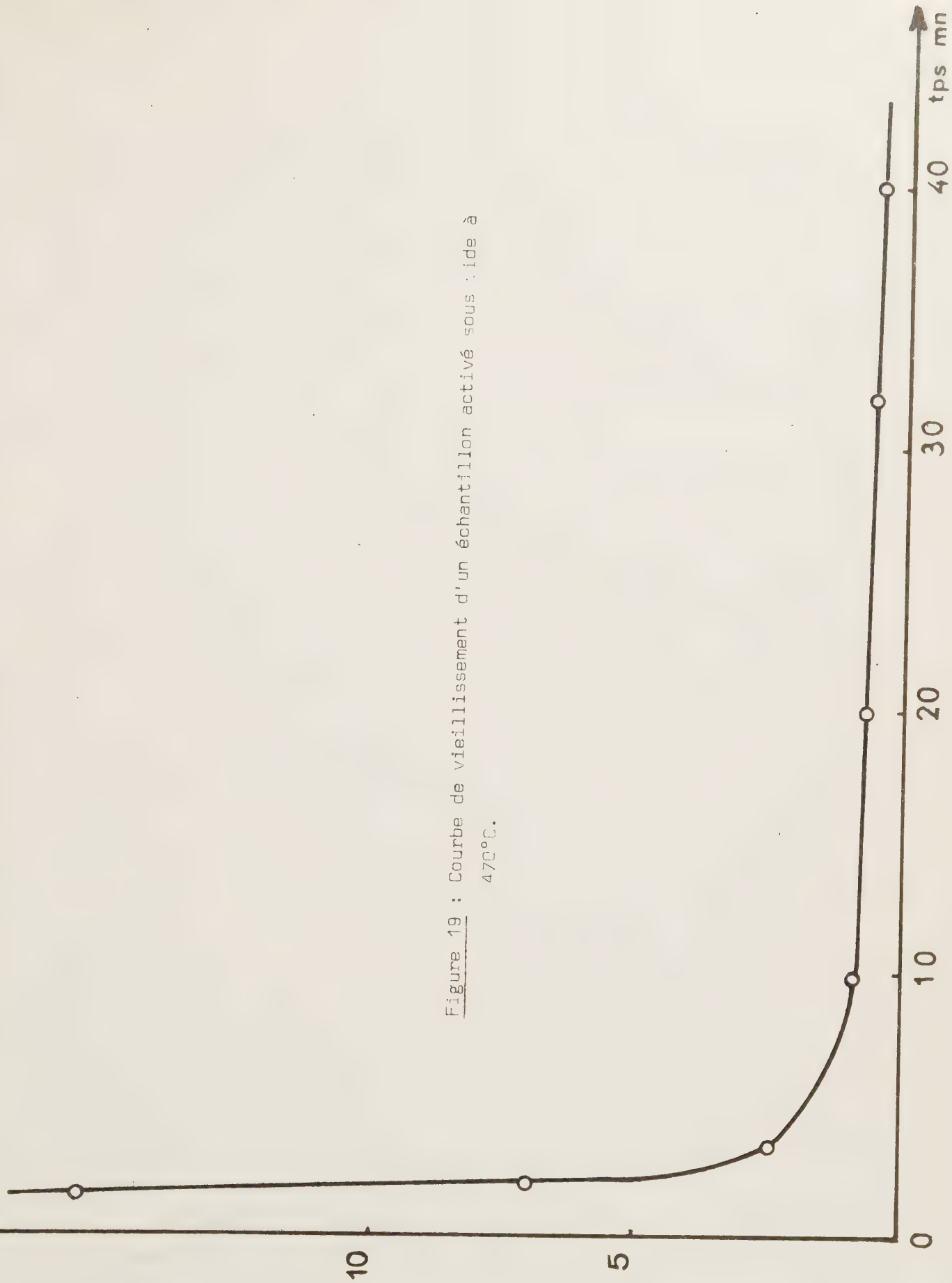


Figure 19 : Courbe de vieillissement d'un échantillon activé sous vide à 47°C.

remplacement de l'hydrogène par l'hélium comme gaz diluant a montré que la réaction conduisait à un dépôt de résidu noir à la surface des échantillons activés à 500°C et 600°C mais qu'un simple chauffage sous vide pendant 2 h du catalyseur encrassé à la même température que celle de l'activation préalable, régénèrait complètement son "activité initiale" bien que le dépôt noir persistât à la surface. Il semble donc, que ni les traces d'eau pouvant exister éventuellement dans le mélange réactionnel, ni le dépôt noir résultant de réactions secondaires, ne soient responsables de la baisse brutale de l'activité au début de la réaction d'isomérisation.

Il faut noter également, que l'hydrogène, gaz diluant, ne paraît jouer aucun rôle effectif dans la réaction puisque le remplacement de ce gaz par l'hélium, bien qu'il ait pour conséquence une attération de la couleur du catalyseur, n'affecte cependant ni l'"activité initiale" d'un échantillon préalablement activé sous vide à 600°C, ni la loi de vieillissement durant la réaction. Ce résultat rejoint celui obtenu par DUBIEN ⁽⁶²⁾ dans l'étude de l'isomérisation des butènes sur silice-alumine. Cet auteur a montré en effet que l'hydrogène ne jouait aucun rôle dans la réaction. GERMAIN ⁽⁶³⁾ pense par contre, qu'au cours des réactions de transformation des hydrocarbures sur l'alumine, un dépôt de "coke" peut se former et réduit l'activité initiale à des valeurs négligeables. Ce dépôt, constitué d'hydrocarbures hautement condensés de formule globale CH_n (n inférieur à 1), est réduit en présence d'hydrogène avec formation d'hydrocarbures volatils et par conséquent l'encrassement rapide du catalyseur peut être évité. Nous avons cependant constaté que la présence d'hydrogène, qui empêche effectivement la formation d'un dépôt noir (observé quand la réaction est effectuée en présence d'hélium), ne modifie pas pour autant la désactivation rapide du catalyseur. Ce résultat tend à montrer qu'à la surface de l'alumine amorphe, les centres actifs dans l'isomérisation du butène-1 sont empoisonnés, non pas par le dépôt de résidus carbonés, mais par la formation d'une entité difficilement désorbable au cours de la réaction. En effet, un catalyseur ayant servi au test catalytique à 260°C ne commence à retrouver son activité catalytique qu'après un traitement sous vide à une température supérieure à 350°C.

BIELIKOFF ⁽⁶⁰⁾ explique l'encrassement de l'alumine éta au cours de l'isomérisation du butène-1 et le faible rapport $\frac{\text{cis butène-2}}{\text{trans butène-2}}$ par une chimisorption préférentielle du cis butène-2 lié par ses carbones terminaux sur deux atomes d'aluminium voisins en raison de la similitude entre la distance C_1-C_4 (2,88 Å) et la distance Al-Al (2,64 Å pour la face {100}) (fig.20). Cette interprétation est à rapprocher des résultats obtenus par PERI ⁽⁶⁴⁾ sur

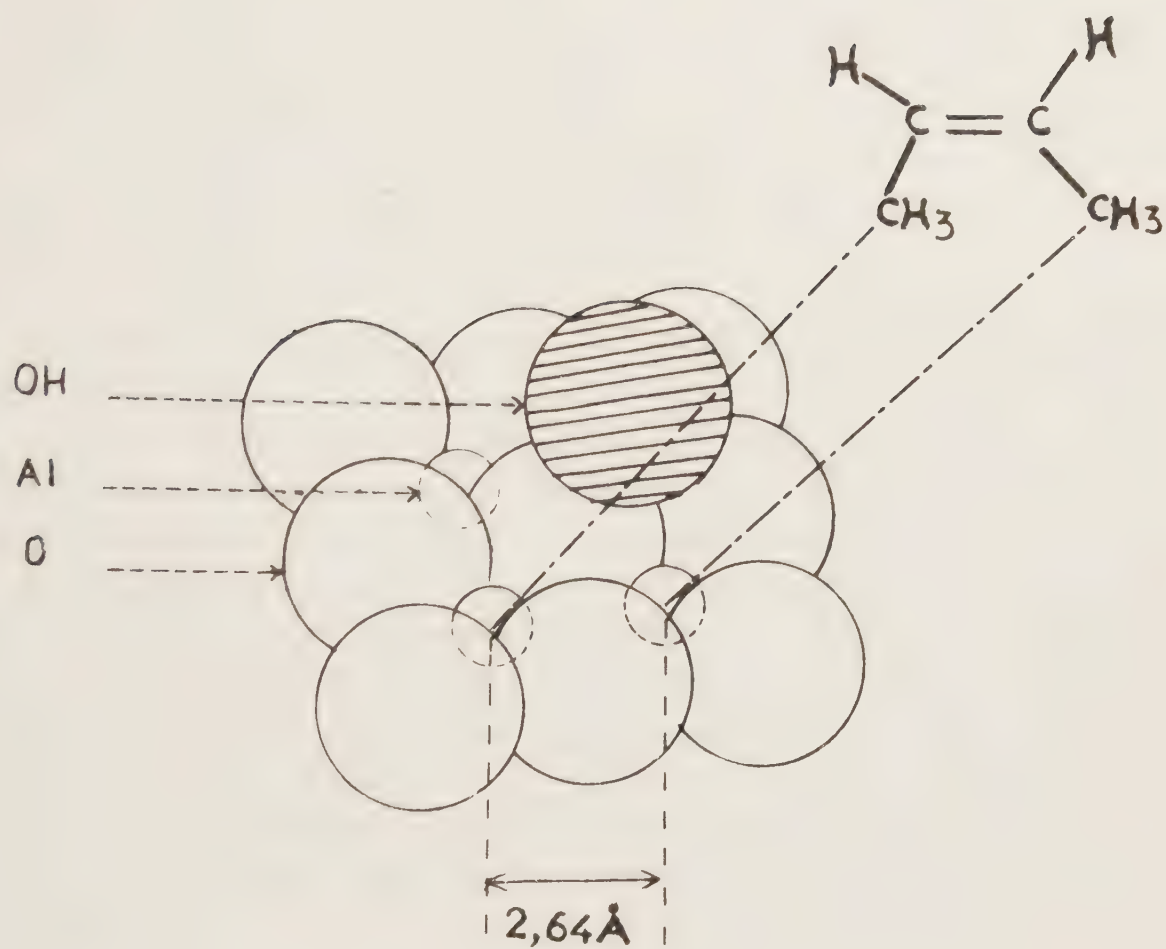


Figure 1: Zeolite A structure (face 100).

la chimisorption et l'isomérisation du butène-1 au contact d'une alumine gamma. Cet auteur a trouvé un rapport $\frac{\text{cis}}{\text{trans}}$ voisin de l'unité et un spectre infra-rouge de la phase adsorbée semblable à celui du cis butène-2 liquide.

La décroissance rapide de l'activité isomérisante observée au début de la réaction au contact de l'alumine amorphe, ainsi que les faibles rapports $\frac{\text{cis}}{\text{trans}}$ obtenus ($\approx 0,60$) peuvent être expliqués par une telle chimisorption préférentielle du cis butène-2 fortement lié aux centres actifs de l'alumine amorphe dans la réaction d'isomérisation du butène-1. Il est également possible que cette désactivation soit le résultat de réactions secondaires telle qu'une polymérisation des butènes (65, 66).

Les travaux sur la recherche de lois quantitatives du vieillissement sont rares. Cependant il a été trouvé parfois des relations exponentielles (67) ou hyperboliques (68) entre le taux de conversion et le temps.

Dans le cas de l'alumine amorphe, la rapidité de la désactivation du catalyseur au cours des dix premières minutes de la réaction rend difficile le contrôle de l'évolution du taux de transformation en fonction du temps et met en échec nos tentatives dans l'établissement d'une loi quantitative de vieillissement qui permettrait d'accéder aux vitesses initiales vraies de la réaction. D'autre part l'analyse quantitative aux paliers d'activité est entachée d'erreurs en raison de la séparation délicate des isomères et des valeurs très faibles des taux de conversion ($\sim 0,5\%$). Aussi avons-nous défini une "activité initiale" du catalyseur par le taux de transformation du butène-1 en butènes-2, obtenu deux minutes après l'admission du gaz réactif dans le microréacteur.

B. Influence de la température d'activation sous vide de l'alumine amorphe sur l'"activité initiale".

Les courbes de la figure 21 représentent l'évolution de l'"activité initiale" avec la température d'activation sous vide. Cette activité, négligeable à 260°C, croît d'abord lorsque la température de traitement thermique préalable augmente, puis atteint un premier maximum pour un chauffage sous vide vers 470°C. Un second maximum se manifeste vers 650°C environ. Les courbes de la figure 21 accusent par ailleurs deux minima d'activité vers 520° et 750°C environ.

Le tableau V résume l'évolution de l'"activité initiale", de la sélectivité et de l'activité au palier en fonction de la température du chauffage sous vide. Au cours de ces essais le rapport $\frac{\text{cis butène-2}}{\text{trans butène-2}}$ demeure pratiquement constant, de l'ordre de 0,65. Cette valeur est proche de celle

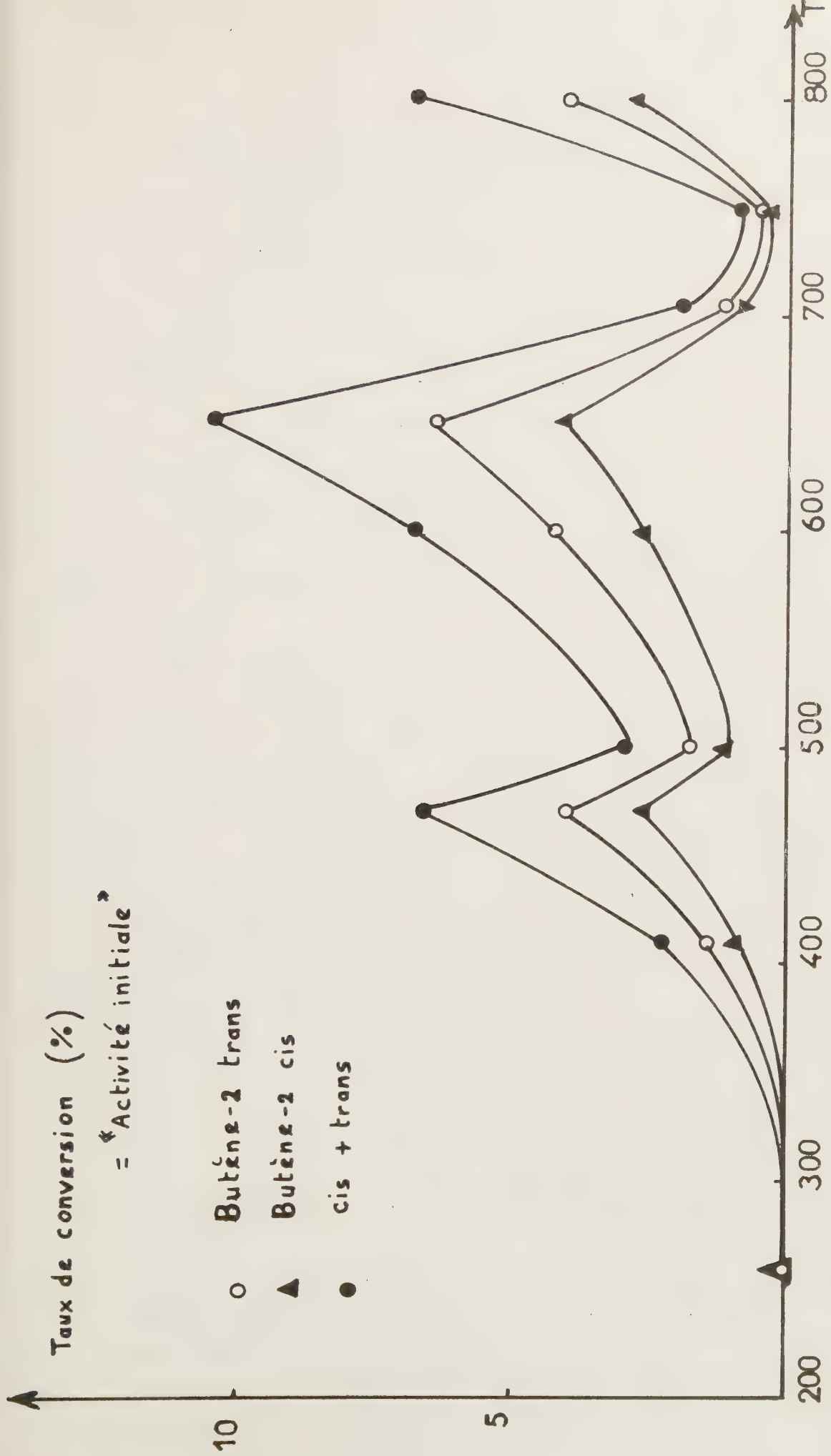


Figure 21 : Evolution de l'"activité initiale" de l'alumine amorphe dans l'isomérisation du butène-1 avec la température de traitement préalable sous vide.

correspondant à l'équilibre thermodynamique.

Le tableau V montre que l'activité au palier varie peu avec la température d'activation sous vide, compte tenu des erreurs commises dans la détermination des faibles valeurs du taux de conversion.

Température d'activation °C	260°	410	470	500	600	650	705	750	800
Taux de trans butène-2 (%)	0	1,43	4,05	1,79	4,25	6,45	1,16	0,45	4,05
V trans. 10^7 moles $^{-1}$ g $^{-1}$	0	9,72	27,5	12,2	28,9	43,9	7,9	3,06	27,5
Taux de cis butène-2 (%)	0	0,91	2,6	1,17	2,62	4,1	0,75	0,39	2,8
V cis. 10^7 moles $^{-1}$ g $^{-1}$	0	6,2	17,7	7,95	17,8	27,9	5,1	2,65	19
conversion en (cis+trans) (%)	0	2,34	6,65	2,96	6,87	10,55	1,91	0,84	6,85
(V cis+V trans) $\times 10^7$ moles $^{-1}$ g $^{-1}$	0	15,9	45,2	20,1	46,7	72	13	5,71	46,5
$r = \frac{\text{cis butène-2}(\%)}{\text{trans butène-2}(\%)}$	-	0,64	0,64	0,65	0,62	0,64	0,65	0,87	0,69
Activité stable (au palier) (taux %)	0	-	0,41	0,35	0,55	0,54	0,37	0,9	0,57

Tableau V

Evolution de l'activité et de la sélectivité de l'alumine amorphe avec la température d'activation sous vide
Les taux de conversion sont indiqués pour 100 mg de catalyseur

Il ressort de cette étude que l'activité isomérisante de l'alumine amorphe (fig.21) tout comme ses propriétés acides (fig.18) et oxydo-réductrices (fig.11, 17) dépend du degré d'hydratation de sa surface. La constance du rapport $\frac{\text{cis butène-2}}{\text{trans butène-2}}$ (à l'exception du catalyseur activé à 750°C), observée au cours de ces expériences semble montrer que le mécanisme réactionnel est le même pour tous les échantillons activés sous vide entre 400° et 800°C.

Différents auteurs ont également constaté que l'activité des alumines dépendait dans une large mesure de l'état d'hydratation de la surface (53, 60, 61, 69). Cependant si certains d'entre eux (60, 69) enregistraient des maxima et minima d'activité pour certaines températures de déshydratation, d'autres (61) ont trouvé une activité croissante de manière monotone quand la température de traitement thermique préalable s'élevait de 300 à 800°C.

Une augmentation de l'activité pour des températures d'activation croissantes peut être le résultat soit d'une croissance du nombre de sites actifs de même force, soit d'une création à partir d'un certain degré de déshydratation de la surface de sites plus forts. HINDIN et WELLER (27) ont constaté que l'activité de l'alumine gamma croissait plus vite que la vitesse de déshydratation de sa surface et concluaient en faveur de cette dernière interprétation (création de sites plus forts).

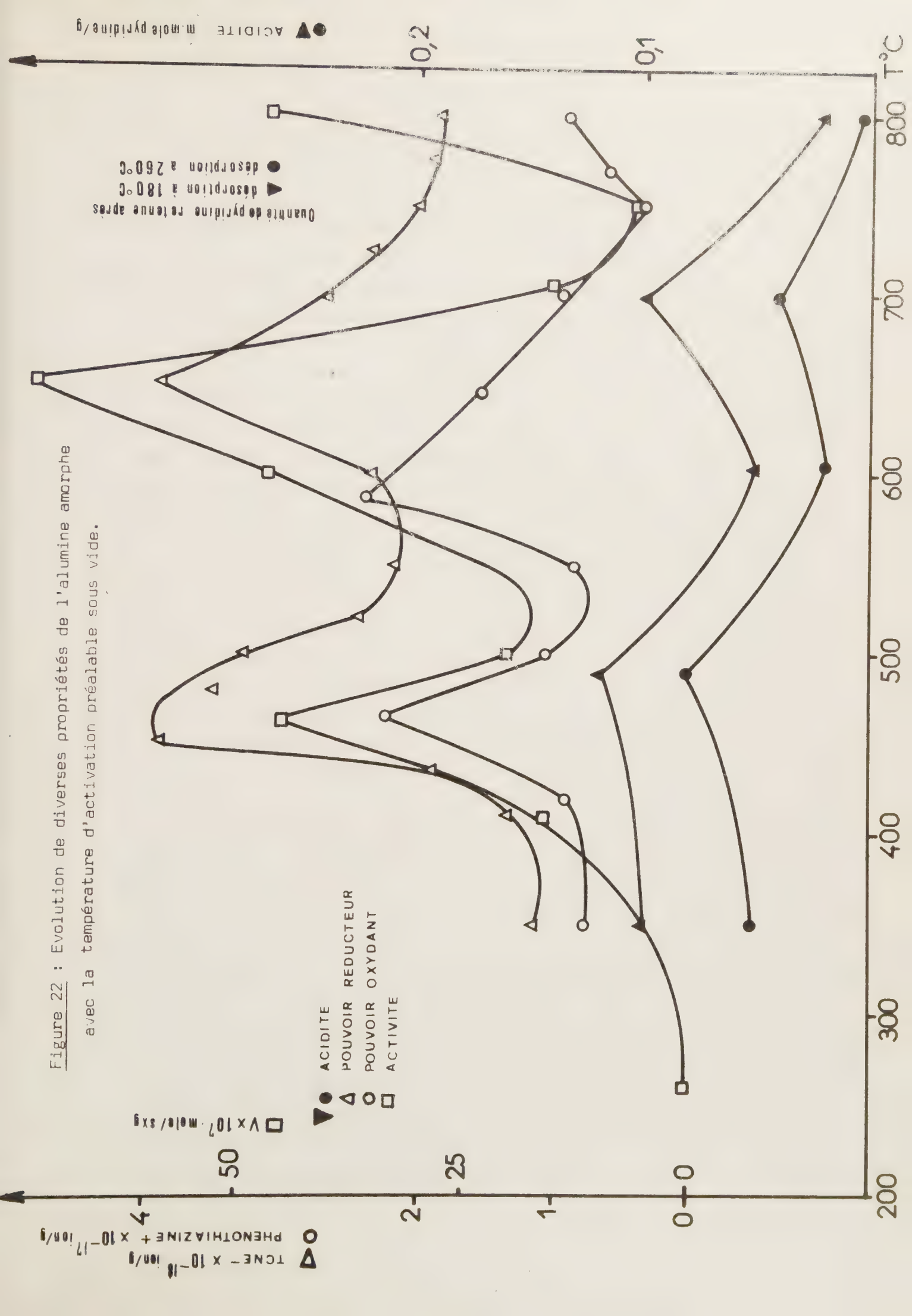
Dans une étude de l'effet de la déshydratation sur l'activité de l'alumine gamma dans l'isomérisation du butène-1, MADEMA (69) a signalé une influence du traitement thermique sur l'activité et la sélectivité du catalyseur. Cet auteur distinguait deux types de sites, A et B, et expliquait la variation de l'activité par un changement du nombre total de sites au cours de la déshydratation, la variation de la sélectivité étant due au changement du rapport $\frac{\text{nombre de sites A}}{\text{nombre de sites B}}$. Il est à noter que l'influence du degré d'hydratation de la surface des alumines sur leur activité est différente d'une variété d'alumine à d'autre, la nature du catalyseur étant elle-même une variable indépendante dans ce type de réactions (53).

Dans le cas de l'alumine amorphe préparée par voie aqueuse, les minima d'activité obtenus pour des températures d'activation préalable sous vide de 520°C et 750°C environ (fig.21) suggèrent des changements dans la nature des sites actifs dans la réaction d'isomérisation du butène-1 à 260°C, bien que la constance du rapport $\frac{\text{cis butène-2}}{\text{trans butène-2}}$ observée (0,65) pour les échantillons activés sous vide de 400° à 800°C semble indiquer que le mécanisme réactionnel est le même pour tous ces échantillons, comme il a été mentionné plus haut. De tels changements dans la nature des sites ont déjà été postulés pour expliquer l'évolution du caractère oxydo-réducteur de l'alumine amorphe avec la température de chauffage sous vide (chapitre II, fig.11, 17).

La figure 22 représente l'évolution de diverses propriétés de l'alumine amorphe avec la température d'activation préalable sous vide.

Pour des températures d'activation sous vide inférieures à 750°C, l'activité catalytique varie sensiblement dans le même sens que le pouvoir oxydo-réducteur. En effet, les températures d'activation préalable correspondant aux deux maxima (470 et 650°C) et au minimum (520°C) de l'activité

TCNE - $\times 10^{-18}$ ion/g
PHENOTHIAZINE + $\times 10^{-17}$ ion/g



catalytique sont sensiblement les mêmes que celles observées pour les deux maxima (450-460°C et 600-650°C) et le minimum (550°C) du pouvoir oxydo-réducteur (fig.22). Il existe cependant un décalage d'environ 50°C vers les basses températures dans l'apparition du deuxième maximum du pouvoir oxydant par rapport au deuxième maximum de l'activité catalytique (600°C au lieu de 650°C). Ces résultats tendent à montrer l'existence d'une corrélation entre l'activité catalytique de l'alumine amorphe dans la réaction d'isomérisation du butène-1 à 260°C et les propriétés oxydo-réductrices de ce solide, du moins pour des températures d'activation sous vide inférieures à 750°C. Pour les échantillons activés sous vide entre 750 et 800°C, l'activité catalytique et le pouvoir oxydant augmentent alors que le pouvoir réducteur décroît légèrement (fig.22). Le pouvoir oxydant de l'alumine amorphe activée sous vide au-delà de 750°C semble donc jouer un rôle important dans l'activité catalytique de cet oxyde. Mais le fait que l'activité catalytique croît alors que le pouvoir réducteur diminue pour les échantillons activés préalablement sous vide entre 750° et 800°C ne permet pas de conclure que les centres réducteurs de ces échantillons ne participent pas à l'acte catalytique. En effet, le nombre de sites réducteurs, bien que décroissant lorsque la température d'activation sous vide s'élève de 750° à 800°C, reste encore très important par rapport à celui des centres oxydants ($1,8 \cdot 10^{18}$ sites réducteurs/g et 10^{17} sites oxydants/g pour l'échantillon activé à 800°C sous vide).

En revanche l'évolution de l'"acidité" de l'alumine amorphe, déterminée par l'adsorption de la pyridine, avec la température d'activation sous vide diffère de façon sensible de celle de l'activité catalytique. En effet, les températures d'activation préalable correspondant aux deux maxima (490 et 700°C) et au minimum (600°C) observés pour l'"acidité" sont toutes décalées par rapport à celles des deux maxima (470 et 650°C) et des deux minima (520 et 750°C) de l'activité catalytique (fig.22). Ces résultats ne sont pas très surprenants puisque d'une part, peu de corrélations étroites entre l'activité catalytique et l'acidité ont été obtenues pour ce type de réactions. BIELIKOFF ⁽⁶⁰⁾ a même signalé que l'activité de l'alumine éta dans la réaction d'isomérisation du butène-1 était maximale pour une température d'activation sous vide de 700°C alors que son acidité, déterminée par l'adsorption de l'ammoniac était relativement très faible dans ces conditions de traitement. D'autre part, la détermination de l'acidité par adsorption de la pyridine peut être faussée par des réactions de transfert de charge entre certains sites oxydants et l'adsorbat.

C. Etude de la nature des sites actifs par la technique d'empoisonnement sélectif.

La technique d'empoisonnement sélectif des sites acides, oxydants, réducteurs et basiques a été utilisée afin de préciser la nature des centres actifs dans la réaction d'isomérisation du butène-1.

1°) Rôle des centres acides.

L'ammoniac a été utilisé pour neutraliser les sites acides. En général il se chimisorbe sur l'alumine par coordinence avec un centre acide de Lewis.

Après l'activation préalable sous vide du catalyseur, 100 torr d'ammoniac sont admis en statique sur l'échantillon chauffé à 260°C (température du test catalytique). L'adsorption dure trente minutes environ. L'échantillon est ensuite désorbé sous vide pendant 4 h à une température égale ou supérieure à 260°C. Le microréacteur est alors isolé du système à vide et le réactif butène-1 dilué à 10 % dans l'hydrogène (débit total = 6 l/h) est admis sur le catalyseur ainsi traité. L'analyse des produits commence deux minutes après l'introduction du réactif et se poursuit pendant soixante minutes environ. Le taux de conversion obtenu deux minutes après l'introduction du mélange réactionnel représente comme précédemment l'"activité initiale".

Des essais préliminaires d'empoisonnement par l'ammoniac ont été effectués sur des échantillons préalablement traités sous vide entre 400 et 800°C et pour une température de désorption de l'ammoniac égale à 260°C.

Quand les réactifs butène-1-hydrogène sont envoyés sur le catalyseur ayant adsorbé de l'ammoniac à 260°C puis soumis à la désorption à la même température pendant 4 h, la "vitesse initiale" est négligeable mais le taux de conversion croît au cours des trente premières minutes puis diminue ensuite pour atteindre un pseudo palier après 60 mn environ. Ce phénomène observé quelle que soit la température d'activation préalable sous vide, peut être expliqué par la neutralisation des sites actifs par l'ammoniac conduisant à une "activité initiale" négligeable. Mais au cours de la réaction, sous l'effet du courant de gaz réactif, une certaine quantité d'ammoniac, retenu encore sur le solide après le chauffage sous vide à 260°C pendant 4 h, quitte la surface en libérant des sites actifs qui contribuent à l'augmentation de l'activité catalytique. Au-delà de 30 mn de réaction, les sites actifs sont de nouveau inhibés comme dans le cas du catalyseur frais et l'activité isomérisante décroît.

L'interprétation précédente est justifiée par le fait qu'un échantillon préalablement activé sous vide à 470°C, ayant adsorbé de l'ammoniac à 260°C, puis soumis à un chauffage sous vide à la même température pendant 15 h présente une "activité initiale" (1,37 %) sensiblement identique à l'activité maximale obtenue après 30 mn de réaction (1,28 %) sur l'échantillon traité dans les mêmes conditions mais désorbé seulement pendant 4 h au lieu de 15 h (tableau VI). De plus, l'activité de l'échantillon empoisonné par l'ammoniac et désorbé pendant 15 h à 260°C diminue rapidement pendant les dix premières minutes et atteint ensuite un pseudo-palier comme pour le catalyseur frais.

Echantillon	"Activité initiale"	Activité après 30 mn de circulation du réactif
témoin ^(a)	6,65	0,6
+NH ₃ à 260°C ^(b)	0,7	1,28
+NH ₃ à 260°C ^(c)	1,37	1,18

Tableau VI

(a):alumine amorphe activée sous vide à 470°C.

(b):(a) + NH₃ à 260°C + désorption à 260°C pendant 4 h.

(c):(a) + NH₃ à 260°C + désorption à 260°C pendant 15 h.

Le tableau VII montre l'effet de l'ammoniac adsorbé à 260°C puis partiellement désorbé à la même température pendant 4 h, sur l'activité isomérisante des échantillons d'alumine amorphe préalablement activés sous vide entre 400 et 800°C. Mis à part les échantillons préalablement traités sous vide respectivement à 410° et 750°C pour lesquels l'empoisonnement par l'ammoniac ne réduit que de 40 % leur "activité initiale", l'action de ce réactif se traduit par l'empoisonnement de la majeure partie des sites actifs (> 70 %) pour tous les autres échantillons. Ces résultats montrent qu'un chauffage sous vide à 260°C, n'est pas suffisant pour éliminer l'ammoniac moyennement ou fortement retenu par la majorité des sites actifs dans l'isomérisation du butène-1. La plupart des sites actifs sont donc des centres acides de force moyenne ou forte.

L'étude de l'évolution du caractère oxydo-réducteur et de l'"activité initiale" de l'alumine amorphe en fonction de la température d'activation préalable sous vide avait suggéré un changement dans la nature des centres

oxydo-réducteurs et des sites catalytiquement actifs aux environs de 550°C. Il est donc probable qu'un échantillon d'alumine amorphe activé à 470°C (catalyseur A) possède des propriétés différentes de celles d'un échantillon préalablement traité sous vide à 650°C (catalyseur B). Aussi avons-nous été amenés dans la suite de ce travail, à limiter l'étude de l'empoisonnement sélectif aux catalyseurs A et B dans un double but : préciser la nature des sites actifs dans l'isomérisation du butène-1 et mettre en évidence la différence de comportement des échantillons A et B.

Température °C d'activation	410	465	600	650	750	800
Echantillon témoin (a) "activité initiale"	2,34	6,65	6,87	10,55	0,84	6,85
(a)+NH ₃ à 260°C +vide 4h à 260°C activité après 30 mn de réaction	1,28	1,18	1,1	1,12	0,5	0,47

Tableau VII

Effet de l'empoisonnement par l'ammoniac à 260°C sur l'activité catalytique de l'alumine amorphe dans l'isomérisation du butène-1.

Afin d'estimer la force des centres acides développés à la surface des catalyseurs A et B, l'adsorption de l'ammoniac sous 100 torr à 260°C pendant 30 mn suivie d'un chauffage sous vide des échantillons pendant 4h à des températures croissantes a été effectuée. Le tableau VIII et les courbes des figures 23 et 24 résument les résultats obtenus. Pour l'échantillon A, l'ammoniac désorbé par chauffage sous vide à des températures croissantes libère progressivement les sites catalytiquement actifs et le catalyseur retrouve pratiquement son "activité initiale" pour une température de désorption de 460°C environ. La plupart des sites actifs sont donc des centres acides relativement forts. En revanche pour l'échantillon B, même un chauffage sous vide à 620°C ne libère pas les sites actifs dans l'isomérisation du butène-1. L'interprétation de ce dernier résultat doit être recherchée dans une réaction autre qu'une simple chimisorption, de l'ammoniac sur les sites actifs dans l'isomérisation.

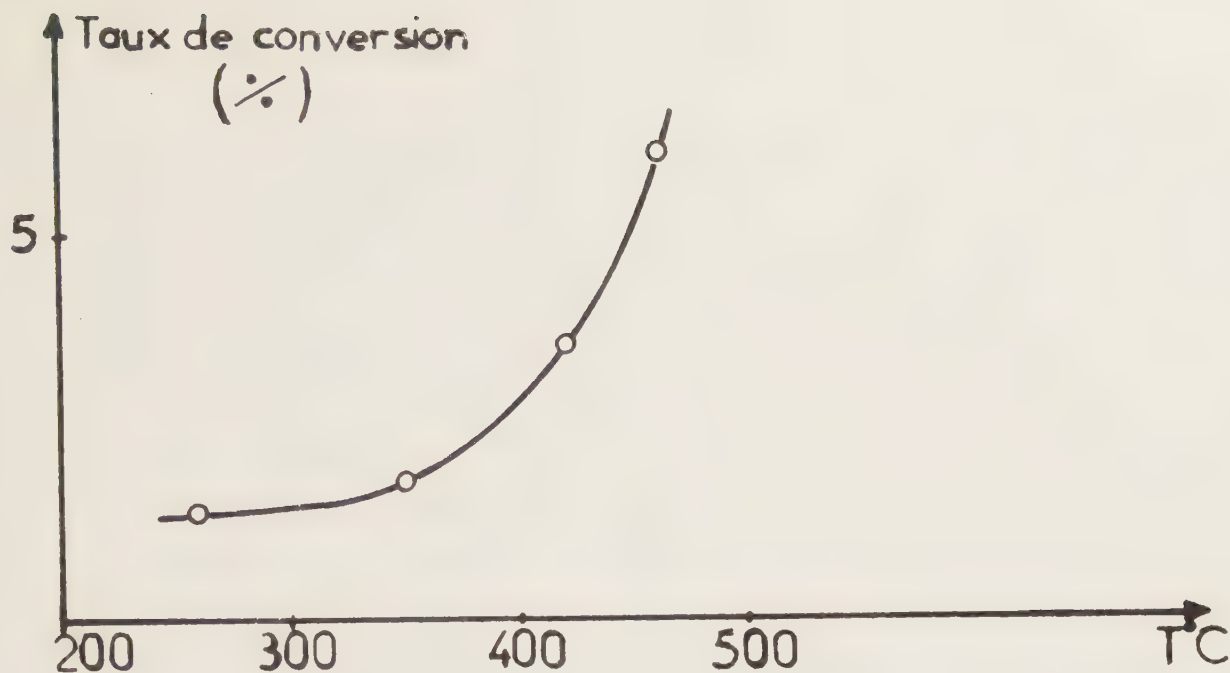


Figure 23 : Evolution de l'activité du catalyseur A empoisonné par l'ammoniac en fonction de la température de désorption de NH_3 sous vide.
A alumine amorphe préalablement activée à 470°C sous vide.

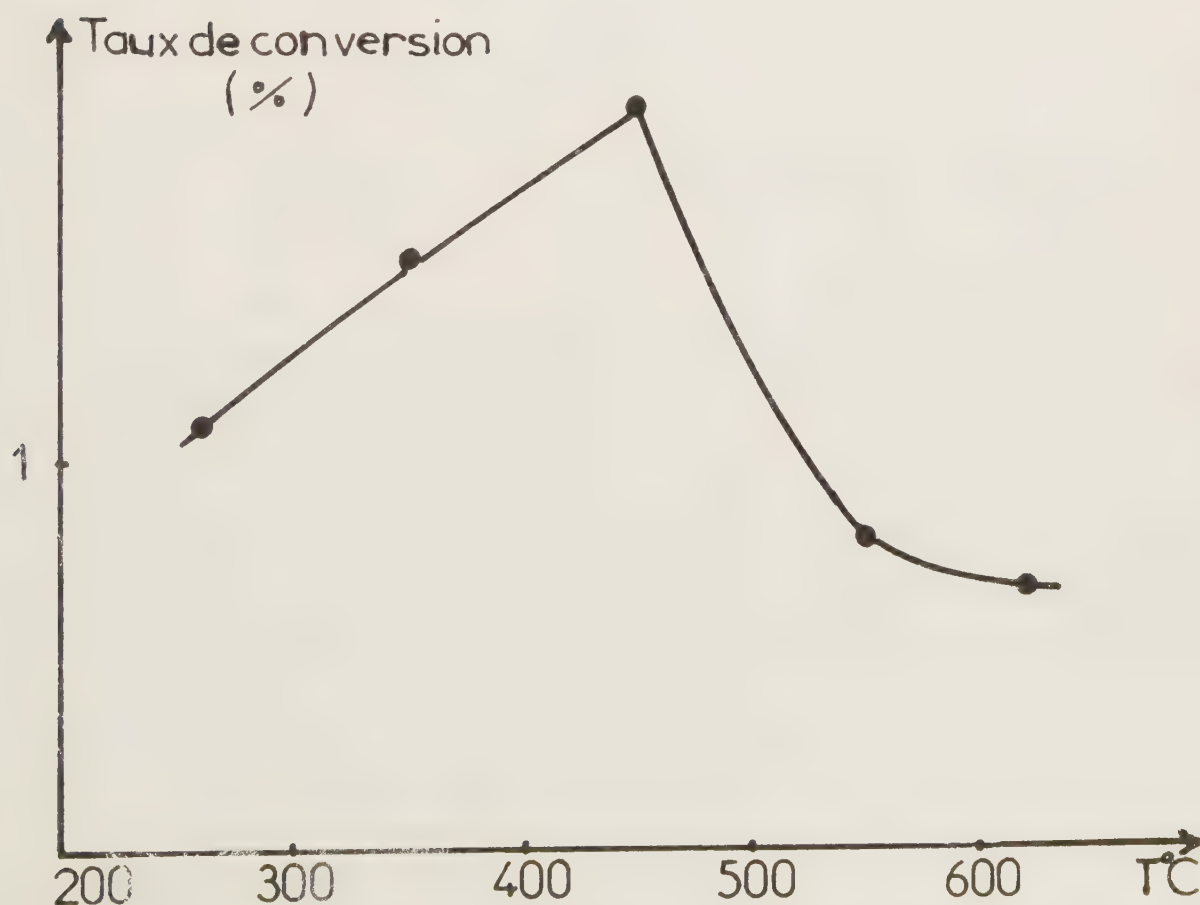


Figure 24 : Evolution de l'activité du catalyseur B empoisonné par l'ammoniac en fonction de la température de désorption de NH_3 sous vide.
B alumine amorphe préalablement activée à 650°C sous vide.

Catalyseur A "activité initiale"		6,65			
A + NH ₃	Température de désorption °C (4h)	260	350	420	460
	"Activité initiale"	1,37	1,77	3,6	6,1
	rapport $\frac{\text{cis} (\%)}{\text{trans} (\%)}$	0,6	0,59	0,6	0,67

Catalyseur B "activité initiale"		10,55				
B + NH ₃	Température de désorption °C (4h)	260	350	450	550	620
	"Activité initiale"	1,12	1,55	1,9	0,8	0,68
	Rapport $\frac{\text{cis} (\%)}{\text{trans} (\%)}$	0,58	0,58	0,59	-	-

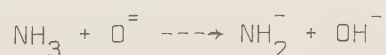
Tableau VIII

Effet de l'empoisonnement par l'ammoniac sur l'activité catalytique des catalyseurs A et B.

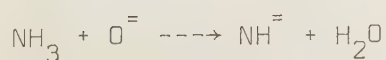
Catalyseur A : alumine amorphe activée sous vide à 470°C.

Catalyseur B : alumine amorphe activée sous vide à 650°C.

Dans une étude par infra-rouge de l'adsorption de l'ammoniac sur une alumine gamma, PERI ⁽¹⁰⁾ a montré que la plus grande partie de l'ammoniac s'adsorbait sous forme de NH₃ mais, en plus, cet auteur mettait en évidence sur les échantillons préalablement déshydratés au-delà de 600°C, la présence d'ions NH₂⁻ qui seraient formés sur un nombre limité de sites, par ailleurs responsables de l'activité catalytique dans l'isomérisation du butène-1 ⁽¹⁰⁾. De plus cet auteur mettait en évidence, par spectrométrie de masse la formation des produits de décomposition de l'ammoniac et proposait des réactions du type :



ou encore



La présence d'ions NH_2^- ou NH^- fortement retenus à la surface de l'alumine amorphe, expliquerait la non régénération des sites actifs de l'échantillon B par chauffage sous vide à 620°C et tendrait à montrer que des sites basiques ou réducteurs sont nécessaires à la réaction puisque leur empoisonnement par réaction avec l'ammoniac conduit à une activité négligeable sur l'échantillon B.

Si l'ammoniac s'adsorbe d'une part sur des sites acides et réagit d'autre part avec des sites réducteurs (comme O^-), les modifications apportées au caractère réducteur par l'action de l'ammoniac pourraient être décelées par la R.P.E.

Dans ce but, les échantillons A et B empoisonnés par l'ammoniac à 260°C ont été désorbés sous vide à des températures croissantes. Les solides ont été ensuite mis en contact, sous vide et à la température ambiante, avec la solution benzénique de TCNE et le spectre R.P.E. du TCNE^- formé a été enregistré. Les résultats obtenus montrent que l'ammoniac adsorbé à 260°C réagit avec certains sites réducteurs des catalyseurs A aussi bien que B puisque l'intensité du signal R.P.E. du TCNE^- diminue nettement en présence d'ammoniac adsorbé pour les deux types de catalyseurs étudiés (fig.25, I et II). Néanmoins les solides A et B se comportent différemment vis-à-vis de la désorption de l'ammoniac par chauffage sous vide à des températures croissantes. En effet, un chauffage sous vide à 450°C de l'échantillon A, contenant de l'ammoniac irréversiblement fixé à 260°C , libère certains sites réducteurs et conduit à un signal R.P.E. du TCNE^- plus intense que celui obtenu après une première désorption à 260°C (fig.25, I). En revanche, pour l'échantillon B contenant également de l'ammoniac fixé irréversiblement à 260°C , un chauffage sous vide à 530°C ne modifie pratiquement pas le nombre des centres réducteurs encore présents sur cet échantillon après le premier chauffage sous vide à 260°C , puisque la désorption à 530°C ou à 260°C conduit à des signaux R.P.E. du TCNE^- d'intensité égale (fig.25, II).

L'étude de l'empoisonnement de l'alumine amorphe par l'ammoniac a ainsi permis de montrer que :

- les sites acides de force moyenne ou forte sont actifs dans la réaction d'isomérisation du butène-1 à 260°C .

- l'ammoniac ne s'adsorbe pas exclusivement sur les sites acides de l'alumine amorphe mais réagit également avec certains centres réducteurs dont la présence pourrait être nécessaire à l'activité isomérisante de ce solide.

- les échantillons A et B préalablement activés sous vide respectivement à 470° et 650°C , présentent un comportement tout à fait différent

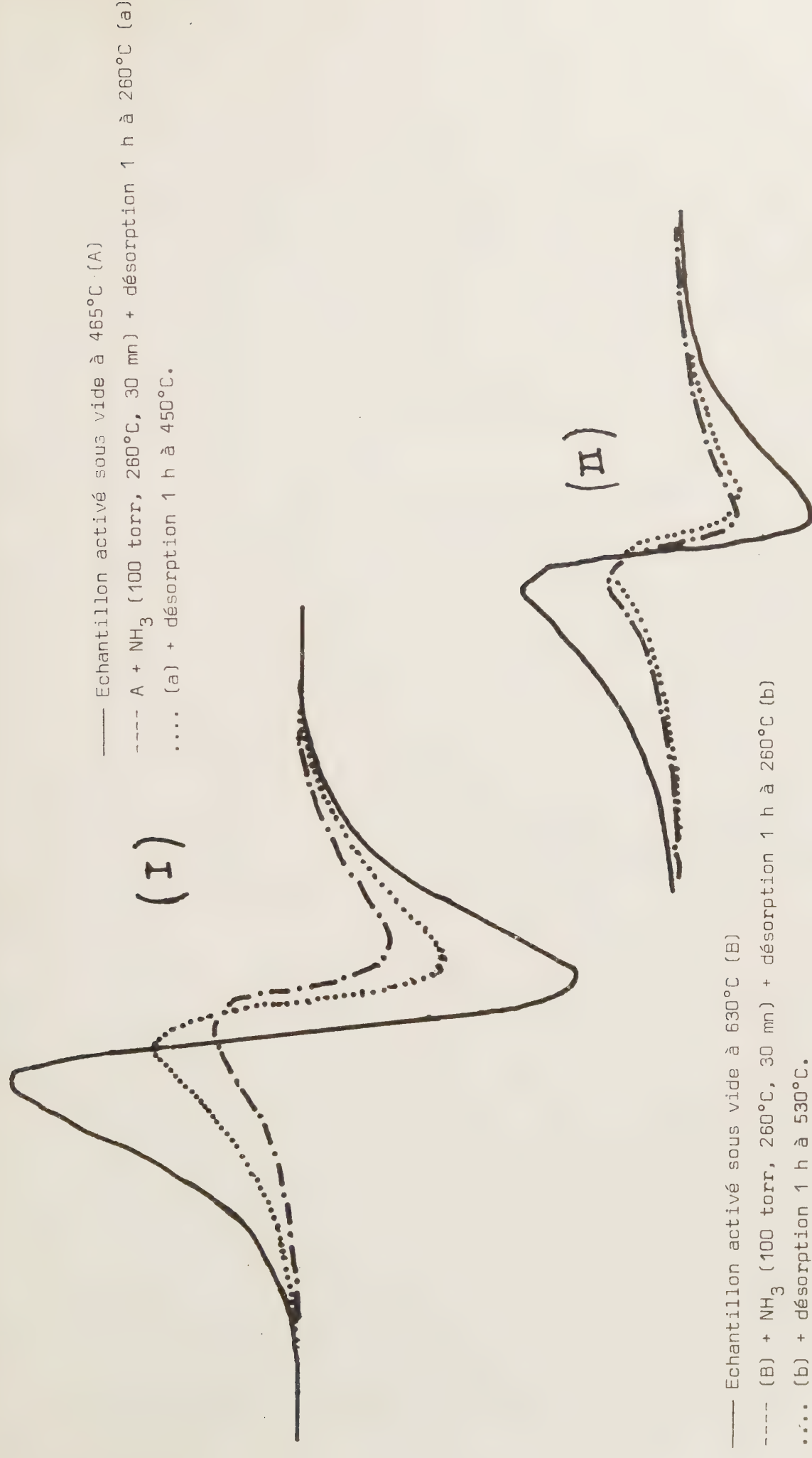


Figure 25 : Effet de l'ammoniac sur les centres réducteurs de l'alumine amorphe activée sous vide à 465°C (A) et 630°C (B).

vis-à-vis de la désorption de l'ammoniac par chauffage sous vide à des températures croissantes. Pour le catalyseur A, l'ammoniac semble réagir avec certains centres réducteurs à l'état moléculaire et un chauffage ultérieur sous vide à 450°C régénère simultanément l'activité catalytique et au moins une partie des centres réducteurs. En revanche, pour l'échantillon B, préalablement activé à 650°C sous vide, l'ammoniac semble réagir avec des centres réducteurs tels que $O^=$ au cours d'un chauffage ultérieur sous vide et il est pratiquement impossible de régénérer l'activité catalytique, ainsi que certains sites réducteurs de ce solide, même pour des températures de désorption supérieures à 450°C.

Ces résultats confirment bien l'hypothèse émise plus haut concernant la nature différente des sites oxydo-réducteurs et des sites actifs dans l'isomérisation du butène-1 selon que les échantillons aient été préalablement activés sous vide à des températures inférieures ou supérieures à 550°C.

L'empoisonnement de l'alumine amorphe par l'ammoniac n'étant pas sélectif, il convient de souligner que les résultats obtenus grâce à cette technique doivent être interprétés en tenant compte, non seulement du caractère acide ou oxydant des sites catalytiquement actifs, mais éventuellement de leur nature basique ou réductrice.

Enfin, il convient de noter que la sélectivité dans la réaction d'isomérisation du butène-1 ne varie pratiquement pas pour les divers échantillons empoisonnés par l'ammoniac et sa valeur est sensiblement la même que celle observée pour les catalyseurs frais ($\sim 0,60$).

2°) Rôle des sites réducteurs.

Les échantillons A et B sont mis en contact sous vide à 150°C avec de la vapeur de TCNE (produit sublimable sous vide à 45°C). L'adsorption dure 30 mn. L'excès de TCNE est ensuite évacué par chauffage sous vide à 260°C. La suite des opérations est effectuée comme précédemment. Des essais de régénération des sites actifs sont réalisés sur les échantillons ayant adsorbé du TCNE en effectuant des traitements sous vide à des températures croissantes. Les résultats obtenus, résumés dans le tableau IX indiquent que le TCNE restant lié au solide après un chauffage sous vide à 260°C inhibe très fortement la réaction d'isomérisation du butène-1. Néanmoins la désorption sous vide du TCNE à des températures croissantes redonne progressivement aux catalyseurs A et B leur "activité initiale". Ces résultats montrent clairement que les sites réducteurs de l'alumine amorphe activée sous vide à 470°C ou à 650°C, interviennent dans l'activité isomérisante de cet oxyde.

A + TCNE	Catalyseur A "Activité initiale"	6,65	
	Température de désorption °C	260 (1h)	450 (6h)
	"Activité initiale"	1,25	3,3
	Rapport $\frac{\text{cis} (\%)}{\text{trans} (\%)}$	0,56	0,69

B + TCNE	Catalyseur B "Activité initiale"	10,55			
	Température de désorption °C	260 (1h)	600 (1h)	600 (6h)	650 (1h)
	"Activité initiale"	1,17	3,9	6,2	9,3
	Rapport $\frac{\text{cis} (\%)}{\text{trans} (\%)}$	0,56	0,64	0,67	0,63

Tableau IX

Effet de l'empoisonnement par le TCNE sur l'activité catalytique des catalyseurs A et B.

Catalyseur A : alumine amorphe activée sous vide à 470°C.

Catalyseur B : alumine amorphe activée sous vide à 650°C.

Il faut noter qu'au cours de ces expériences la sélectivité dans la réaction d'isomérisation ne varie pratiquement pas pour les divers échantillons empoisonnés par le TCNE et sa valeur est très voisine de celle des échantillons frais ($\sim 0,65$).

3°) Rôle des sites oxydants.

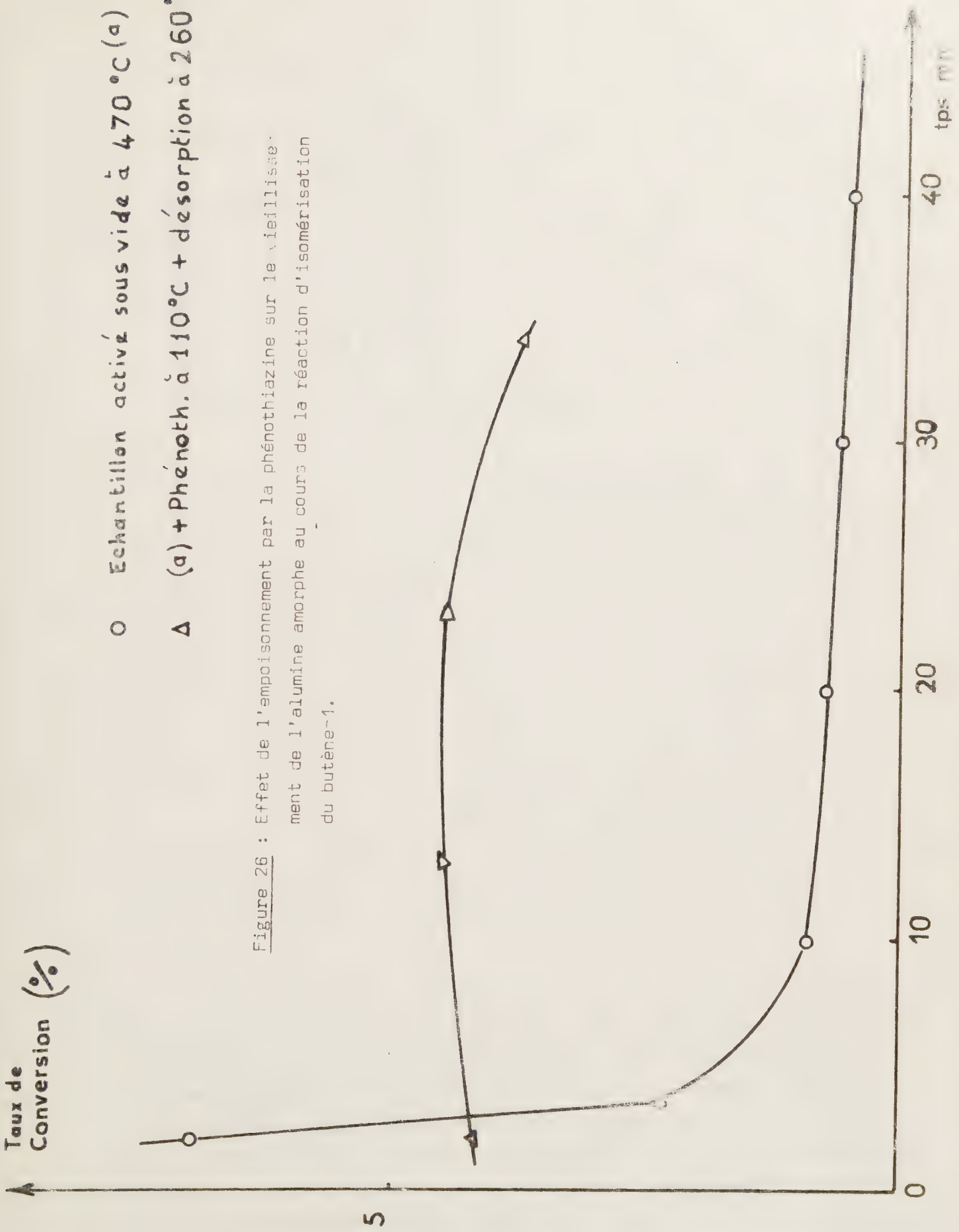
Les échantillons A et B sont mis en contact sous vide à 110°C avec la vapeur de phénothiazine. L'adsorption dure environ 30 mn. L'excès d'adsorbat est ensuite éliminé par chauffage sous vide à 260°C. La suite des opérations est effectuée comme précédemment. Des essais de régénération des sites actifs sont effectués sur les échantillons ayant adsorbé de la phénothiazine en soumettant ces échantillons à un chauffage sous vide à des températures croissantes. Les résultats obtenus avec les deux échantillons A et B, résumés dans le tableau X, indiquent que la quantité de phénothiazine, encore retenue par ces échantillons après une désorption à 260°C réduit de

30 % l'activité de l'échantillon A et de 70 % celle du catalyseur B. La désorption de la phénothiazine à des températures croissantes libère progressivement les sites actifs dans l'isomérisation du butène-1 aussi bien de l'échantillon A que de l'échantillon B. Il est remarquable que les catalyseurs A et B empoisonnés par la phénothiazine ne présentent plus le vieillissement habituel observé pour les catalyseurs frais (fig.26, tableau X) ainsi que pour les échantillons empoisonnés par le TCNE ou l'ammoniac. En effet, l'activité isomérisante des échantillons A et B empoisonnés par la phénothiazine est pratiquement stable dès le début de la réaction et sa valeur est intermédiaire entre l'"activité initiale" et l'activité au palier des catalyseurs frais (fig.26, tableau X). La sélectivité des échantillons ayant adsorbé de la phénothiazine est sensiblement plus élevée que celle observée habituellement (~ 1 au lieu de 0,65). Ces résultats tendent à montrer que les sites responsables du vieillissement de l'alumine amorphe pendant les dix premières minutes de la réaction sont des sites à caractère oxydant puisque leur empoisonnement par la phénothiazine supprime la décroissance rapide de l'activité observée au début de la réaction pour les échantillons frais. Cette interprétation est à rapprocher de celle de BALLIVET ⁽⁷⁰⁾ concernant l'activité catalytique des silices-alumines dans la réaction d'isomérisation du cis butène-2. Cet auteur a associé le vieillissement des catalyseurs aux sites acides de Lewis ayant un caractère oxydant qui possèdent simultanément une activité isomérisante et polymérisante. La formation de polymères sur ces sites conduit à leur encrassement, donc à une baisse d'activité catalytique. Mais l'hypothèse avancée plus haut, implique également qu'en présence de la phénothiazine, d'autres centres actifs dans la réaction d'isomérisation du butène-1 sont créés puisque l'activité des échantillons contenant de la phénothiazine, stable dès le début de la réaction, est nettement supérieure à l'activité au palier des catalyseurs frais (fig.26, tableau X). De plus, le changement de la sélectivité (1 au lieu de 0,65) pour les échantillons contenant de la phénothiazine, milite en faveur d'un changement du mécanisme réactionnel donc du type de centres actifs. Il est probable que ces nouveaux centres actifs soient constitués par des complexes de "transfert de charge" du type (site oxydant-phénothiazine)⁺. En effet, de nombreux auteurs ont montré que l'isomérisation d'oléfines ne s'effectuait pas toujours directement sur des sites acides de Lewis à caractère oxydant, mais elle est souvent réalisée grâce à des intermédiaires ioniques, formés par l'interaction entre les oléfines et ces sites, qui ensemble jouent alors le rôle de sites actifs ^(66, 71).

Taux de Conversion (%)

- O Echantillon activé sous vide à 470°C (a)
- Δ (a) + Phénolth. à 110°C + désorption à 260°C .

Figure 26 : Effet de l'empoisonnement par la phénothiazine sur le vieillissement de l'alumine amorphe au cours de la réaction d'isomérisation du butène-1.



A + phénothiazine	Catalyseur A "activité initiale"	6,65		
	Température de désorption °C (4h)	260	370	450
	"activité initiale"	4,52	5,03	5,53
	rapport $\frac{\text{cis} (\%)}{\text{trans} (\%)}$	1	0,97	0,94

B + phénothiazine	Catalyseur B "activité initiale"	10,55			
	Température de désorption °C (4)	260	400	615	640
	"Activité initiale"	3,16	3,20	6,7	7,38
	Rapport $\frac{\text{cis} (\%)}{\text{trans} (\%)}$	1,06	1,1	0,76	0,76
	Activité au palier	3,03	2,99	3,32	3,44
	Rapport $\frac{\text{cis} (\%)}{\text{trans} (\%)}$ au palier	1,05	1,03	1,08	1,01

Tableau X

Effet de l'empoisonnement par la phénothiazine sur l'activité catalytique des catalyseurs A et B.

Catalyseur A : alumine amorphe activée sous vide à 470°C.

Catalyseur B : alumine amorphe activée sous vide à 650°C.

Dans le cas de l'alumine amorphe, le vieillissement observé au début de la réaction (mis à part les échantillons empoisonnés avec la phénothiazine) peut être dû à un blocage des sites à caractère oxydant soit par la formation de polymères des butènes, soit par une adsorption forte du cis butène-2 comme l'a postulé BIELIKOFF pour l'alumine ϵ ⁽⁶⁰⁾ et PERI pour l'alumine γ ⁽⁶⁴⁾. L'hypothèse d'une adsorption forte du cis butène-2 semble la plus probable car d'une part, nous n'avons pas pu mettre en évidence l'existence de polymères sur les échantillons ayant subi le test catalytique, ni par chromatographie ni par spectroscopie UV-visible. D'autre part, cette hypothèse rend bien compte de la faible valeur de la sélectivité $\frac{\text{cis butène-2}}{\text{trans butène-2}}$

généralement obtenue avec l'alumine amorphe (0,65), le cis butène-2 étant fortement retenu à la surface du catalyseur. De même, elle peut constituer une explication de l'augmentation du rapport $\frac{\text{cis butène-2}}{\text{trans butène-2}}$ lorsque les échantillons ont préalablement adsorbé de la phénothiazine qui réagit avec les sites oxydants. Le cis butène-2 n'étant plus fortement adsorbé (absence de vieillissement, fig.26, tableau X) se retrouve en plus forte proportion dans la phase gazeuse et la sélectivité doit augmenter, comme cela a été observé (1 au lieu de 0,65).

Ainsi les expériences d'empoisonnement de l'alumine amorphe par la phénothiazine ont permis de montrer que les sites oxydants de ce solide interviennent dans la réaction d'isomérisation du butène-1. Ces sites semblent retenir fortement le cis butène-2 et seraient, de ce fait, responsables du vieillissement rapide des catalyseurs frais. De plus la phénothiazine forme avec certains sites oxydants des "complexes de transfert" de charge qui jouent probablement le rôle de sites actifs dans l'isomérisation du butène-1.

4°) Rôle des sites basiques.

L'acide acétique, desséché sur anhydride acétique, a été utilisé pour empoisonner les sites basiques. Les catalyseurs A et B sont mis en contact sous vide et à 260°C, avec la vapeur d'acide acétique. L'adsorption dure 30 mn. L'excès d'acide acétique est ensuite éliminé par chauffage sous vide à 260°C pendant 4 h. L'échantillon est isolé du système à vide et le réactif butène-1 dilué à 10 % dans l'hydrogène est envoyé sur le catalyseur.

Les résultats expérimentaux obtenus sur les échantillons A et B, rassemblés dans le tableau XI montrent que l'acide acétique inhibe fortement la réaction d'isomérisation du butène-1 au contact de l'alumine amorphe. Les centres basiques jouent donc un rôle important dans l'activité isomérisante de cet oxyde.

A + ACOH	Catalyseur A "Activité initiale"		6,65
	Température de désorption °C (4h)		260 350
	"Activité initiale"		0 0,95

B + ACOH	Catalyseur B "Activité initiale"		10,55
	Température de désorption °C (4h)		260 400
	"Activité initiale"		0,48 2,25

Tableau XI

Effet de l'empoisonnement par l'acide acétique sur l'acidité des catalyseurs A et B.

Catalyseur A : alumine amorphe activée à 470°C.

Catalyseur B : alumine amorphe activée à 650°C.

III. CONCLUSIONS.

La présente étude a montré que l'activité de l'alumine amorphe dans la réaction d'isomérisation du butène-1, tout comme ses propriétés acides et oxydo-réductrices, dépend dans une large mesure du degré d'hydratation de sa surface. Néanmoins la constance du rapport $\frac{\text{cis butène-2}}{\text{trans butène-2}}$ observée semble indiquer que le mécanisme est le même pour tous les échantillons activés sous vide entre 400° et 800°C.

La similitude remarquable observée dans l'évolution du pouvoir oxydo-réducteur et celle de l'activité isomérisante avec la température d'activation sous vide tend à montrer l'existence d'un lien entre les centres oxydo-réducteurs et les sites catalytiquement actifs dans l'isomérisation du butène-1. En particulier, le minimum de l'activité isomérisante observé pour l'échantillon activé sous vide vers 550°C suggère la création de nouveaux sites actifs de nature différente pour les échantillons activés sous vide au-delà de cette température. Un tel changement dans la nature des sites, pour une température d'activation des échantillons sous vide vers 550°C, a été également postulé

pour expliquer la variation du caractère oxydo-réducteur avec le traitement thermique sous vide. Ainsi un échantillon d'alumine amorphe activé sous vide à une température inférieure à 550°C (par exemple à 470°C = catalyseur A) possède des propriétés physico-chimiques et catalytiques différentes de celles d'un échantillon activé à une température supérieure à 550°C (par exemple à 650°C = catalyseur B).

La technique d'empoisonnement sélectif des sites acides, oxydants, réducteurs et basiques a été utilisée afin de préciser la nature des centres actifs dans l'isomérisation du butène-1 et mettre en évidence la différence de comportement des catalyseurs A et B. L'étude de l'empoisonnement de l'alumine amorphe par l'ammoniac a permis de mettre en évidence le rôle important joué par les sites acides de force moyenne ou forte dans l'isomérisation du butène-1 et de confirmer l'hypothèse concernant la nature différente des sites oxydo-réducteurs ainsi que des centres catalytiquement actifs selon que les échantillons sont activés préalablement sous vide à des températures inférieures ou supérieures à 550°C. De plus, l'ammoniac ne s'adsorbe pas uniquement sur les centres acides, mais également sur certains centres réducteurs dont la présence à la surface du solide peut être nécessaire à l'isomérisation du butène-1.

Les expériences d'empoisonnement sélectif des centres réducteurs ont montré que le TCNE restant lié au solide après désorption à 260°C inhibe fortement la réaction d'isomérisation du butène-1. Cependant la désorption de ce réactif à des températures croissantes redonne aux catalyseurs leurs "activités initiales".

L'empoisonnement de l'alumine amorphe par la phénothiazine a permis de montrer que les sites oxydants de ce solide interviennent également dans la réaction d'isomérisation du butène-1. Ces sites semblent retenir fortement le *cis* butène-2 et seraient, de ce fait, responsables de la décroissance rapide de l'activité isomérisante de l'alumine amorphe. Une adsorption forte du *cis* butène-2 sur de tels sites oxydants, permet d'expliquer également les faibles rapports $\frac{\text{cis butène-2}}{\text{trans butène-2}}$ observés.

L'absence du phénomène de vieillissement sur les échantillons ayant adsorbé de la phénothiazine, ainsi que le rapport $\frac{\text{cis butène-2}}{\text{trans butène-2}}$ plus élevé pour ces échantillons par rapport à celui des catalyseurs frais militent en faveur de la formation d'un complexe (site oxydant-phénothiazine)⁺ actif dans l'isomérisation du butène-1.

Enfin les expériences d'empoisonnement des sites basiques de l'alumine amorphe par l'acide acétique montrent que ces sites jouent un rôle important dans la réaction d'isomérisation du butène-1.

Ainsi les résultats obtenus au cours de cette étude tendent à montrer que la réaction d'isomérisation du butène-1 sur l'alumine amorphe nécessite la présence simultanée des sites acides à caractère oxydant et des sites basiques à caractère réducteur à la surface de ce solide.

RESUME ET CONCLUSIONS GENERALES

Le travail qui vient d'être exposé avait pour objet la recherche d'un lien éventuel entre l'activité catalytique de l'alumine amorphe dans la réaction d'isomérisation du butène-1 et certains défauts de sa surface, créés par activation sous vide entre 350° et 800°C.

L'étude par résonance paramagnétique électronique (R.P.E.) des propriétés oxydo-réductrices de cet oxyde a permis de mettre en évidence deux types de centres donneurs et trois types de centres accepteurs d'électrons, de nature différente selon la température d'activation préalable sous vide. Les résultats antérieurs concernant l'état d'hydratation et les défauts superficiels de structure de l'alumine amorphe, ainsi que le modèle de déshydroxylation de l'alumine gamma proposé par PERI, ont permis de donner une interprétation cohérente de l'évolution du pouvoir oxydo-réducteur de l'alumine amorphe avec la température d'activation sous vide. Tant que le traitement thermique sous vide ne dépasse pas 550°C, les sites oxydants, accepteurs d'électrons, peuvent s'identifier aux sites acides de Lewis et les centres réducteurs donneurs sont des groupes hydroxyles superficiels à caractère basique. Au-delà de 550°C sous vide, la surface de l'alumine amorphe présente des défauts de polarité négative et positive, vraisemblablement analogues à ceux proposés par PERI (plusieurs O^- adjacents et plusieurs Al^{3+} voisins) qui peuvent jouer respectivement le rôle de centres donneurs (réducteurs) et accepteurs d'électrons (oxydants). La formation des lacunes anioniques et cationiques semble s'effectuer préférentiellement à partir de ces défauts de polarité dont le nombre, de ce fait, décroît au-delà de 600-650°C, ce qui entraîne également une diminution du pouvoir oxydo-réducteur. Enfin les lacunes cationiques créées à hautes températures (entre 750 et 800°C), responsables du type p de semi-conductivité de l'alumine amorphe activée sous vide au-delà de 730°C peuvent vraisemblablement fonctionner comme centres accepteurs d'électrons.

L'étude thermogravimétrique de l'adsorption de la pyridine à la surface de l'alumine amorphe activée sous vide entre 350° et 800°C a montré

que certains groupes hydroxyles superficiels constituaient des sites susceptibles de fixer la pyridine par pont hydrogène et que la pyridine était capable, non seulement de neutraliser les centres acides, mais de former aussi avec certains sites oxydants (sites acides de Lewis à caractère oxydant et/ou défauts de polarité positive) des complexes de "transfert de charge". Par ailleurs, l'alumine amorphe développe une acidité comparable à celle obtenue avec une alumine gamma ⁽³⁹⁾ préparée selon la méthode décrite par Mc IVER ⁽³⁷⁾.

L'étude de la réaction d'isomérisation du butène-1 à 260°C, catalysée par l'alumine amorphe, a montré que l'activité isomérisante de cet oxyde, tout comme ses propriétés acides et oxydo-réductrices, dépendait du degré d'hydratation de sa surface. Néanmoins, la constance du rapport $\frac{\text{cis butène-2}}{\text{trans butène-2}}$ observée quelle que soit la température d'activation préalable sous vide, semble indiquer que le mécanisme est le même dans tout le domaine de températures d'activation sous vide. L'évolution de l'activité catalytique de l'alumine amorphe avec la température d'activation sous vide, remarquablement semblable à celle du pouvoir oxydo-réducteur de ce solide, tend à montrer l'existence d'une corrélation étroite entre les centres oxydo-réducteurs et les sites catalytiquement actifs dans l'isomérisation du butène-1. En particulier les minima du pouvoir oxydo-réducteur et de l'activité catalytique observés vers 520-550°C suggèrent la création de nouveaux centres oxydo-réducteurs et catalytiquement actifs pour l'alumine amorphe activée sous vide au-delà de cette température. Il semble donc que l'alumine amorphe possède des propriétés physico-chimiques et catalytiques différentes selon que cet oxyde est activé à une température inférieure ou supérieure à 550°C. Cette hypothèse est confirmée par une étude de neutralisation des sites actifs par l'ammoniac montrant que le comportement de l'alumine amorphe, vis-à-vis de ce réactif, est tout à fait différent selon que ce solide est activé sous vide à une température inférieure ou supérieure à 550°C.

Les expériences d'empoisonnement sélectif des sites acides, oxydants, réducteurs et basiques par adsorption de l'ammoniac, de la phénouthiazine, du TCNE et de l'acide acétique respectivement, tendent à montrer que la réaction d'isomérisation du butène-1 sur l'alumine amorphe nécessite la présence simultanée de sites acides à caractère oxydant et de centres basiques à caractère réducteur. De plus, les sites oxydants, neutralisés par la phénouthiazine, semblent retenir fortement le cis butène-2 et seraient de ce fait, responsables du vieillissement du catalyseur frais au cours de la réaction d'isomérisation du butène-1 et du faible rapport $\frac{\text{cis butène-2}}{\text{trans butène-2}}$ observé en général pour

l'alumine amorphe.

Il faut noter que l'empoisonnement par l'ammoniac n'est pas sélectif puisque ce réactif réagit avec les centres acides aussi bien que certains centres réducteurs et il convient donc, dans l'interprétation des résultats concernant les expériences d'empoisonnement sélectif, de tenir compte des interactions inhabituelles mais possibles.

Les résultats obtenus dans ce travail tendent à confirmer l'hypothèse de la dualité des sites actifs formulée par un nombre croissant de chercheurs, ainsi que la thèse selon laquelle, pour des catalyseurs solides très divisés, ce sont les défauts superficiels localisés qui déterminent l'activité catalytique. Néanmoins, la nature des défauts intervenant dans des réactions catalytiques de types différents, et/ou effectuées dans des conditions expérimentales non identiques, peut être très différente. Ainsi les lacunes anioniques et cationiques de la surface de l'alumine amorphe qui sont responsables de l'activité oxydante de ce solide vis-à-vis du CO à 450°C^(5, 6), ne constituent pas des sites actifs pour l'isomérisation à 260°C.

L'existence de nombreux défauts de nature différente à la surface de l'alumine amorphe soumise à des traitements divers, ouvre un vaste champ d'investigation surtout en ce qui concerne les propriétés catalytiques de cet oxyde, utilisé très largement comme catalyseur ou comme support de catalyseurs métalliques.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] D.A. DOWDEN, J. Chem. Soc., 1950, 242.
- [2] B. ARGHIROPOULOS, J. ELSTON, F. JUILLET et S.J. TEICHNER, Proceedings of the fourth international symp. on the reactivity of solids. Amsterdam, 1960, p.525.
- [3] C. HOANG VAN et S.J. TEICHNER, Bull. Soc. Chim., 1969, p.1498.
- [4] C. HOANG VAN, F. JUILLET et S.J. TEICHNER, Bull. Soc. Chim., 1969, p.1504.
- [5] C. HOANG VAN et S.J. TEICHNER, J. Catal., 1970, 16, 69.
- [6] C. HOANG VAN et S.J. TEICHNER, J. Catal., 1970, 16, 75.
- [7] C. GRAVELLE et S.J. TEICHNER, Adv. Catalysis, 1969, 20, 167.
- [8] M.TH.VAINCHTOK, P. VERGNON, F. JUILLET et S.J. TEICHNER, Bull. Soc. Chim., 1970, p.2806.
- [9] A. CLARK et J.N. FINCH, 4th Intern. Congr. Catalysis, Moscow, 1968, paper n°75.
- [10] J.B. PERI, J. Phys. Chem., 1965, 69, 231.
- [11] G.M. SCHWAB et H. KRAL, Proc. 3rd inter. Congr. catalysis, Amsterdam, 1964, 1, 433.
- [12] C. NACCACHE, Y. KODRATOFF, R.C. PINK et B. IMELIK, J. Chim. Phys., 1966, 63, 341.
- [13] B.D. FLOCKHART, I.R. LEITH et R.C. PINK, Trans. Faraday Soc., 1969, 65, 542.
- [14] B.D. FLOCKHART, J.A.N. SCOTT et R.C. PINK, Trans. Faraday Soc., 1966, 62, 730.
- [15] SOLBAKKEN et L. REYERSON, J. Phys. Chem., 1960, 64, 1903.
- [16] B.D. FLOCKHART, C. NACCACHE, J.A.N. SCOTT, R.C. PINK, Chem. Com., 1965, 11, 238.
- [17] J.A.N. SCOTT, B.D. FLOCKHART, R.C. PINK, Proc. Chem. Soc., 1964, p.139.
- [18] Y. KODRATOFF, Thèse Lyon, 1967.
- [19] B.D. FLOCKHART, S.S. UPPAL et R.C. PINK, Trans. Faraday Soc. 1971, 67, 513.
- [20] B.D. FLOCKHART, S.S. UPPAL et R.C. PINK, 4th intern. Congr. on catalysis, Moscow, 1968, p.1429.

- (21) M. ICHIKAWA, M. SOMA, T. ONISHI et K. KAMARU, Trans. Faraday Soc., 1967, 63, 2012.
- (22) D. BALLIVET, D. BARTHOMEUF, Y. TRAMBOUZE et M. PRETTRE, C.R. Acad. Sci., Paris, 1970, 271, 484.
- (23) T. ABE, Bull. Soc. Chim. Japon, 33, 415.
- (24) J.B. PERI, J. Phys. Chem., 1965, 69, 220.
- (25) Y. AMENOMIYA et R.J. CVETANOVIC, J. Catal. 1970, 18, 329.
- (26) T. SHIBA et E. ECHIGOYA, J. Chem. Soc. Japon, Pure. Chem. Sect. 1955, 76, 1046.
- (27) S.G. HINDIN et S.W. WELLER, J. Phys. Chem., 1956, 60, 1501 et 1506.
S.G. HINDIN et S.W. WELLER, Adv. Catalysis, 1957, 9, 70.
- (28) J.J. ROONEY et R.C. PINK, Proc. Chem. Soc., 1961, p.70.
- (29) D.M. BROUWER, Chem. and Ind., 1961, 6, 117.
W.K. HALL, J. Catal., 1962, 1, 53.
- (30) A. TERENIN, V. BARCHEVSKY, E. KOTOV et V. KOLMOGOROV, Spectr. Acta, 1963, 19, 1797.
C. NICOLAU, Z. SIMON, F. BOLVETIU et J. PASCARU, J. Chim. Phys., 1964, 61, 819.
M. OKUDA et T. TACHIBANA, Bull. Chem. Soc. Jap. 1960, 65, 1919.
- (31) J.K. FOGO, J. Phys. Chem., 1961, 65, 1919.
- (32) D.M. BROUWER, J. Catal., 1962, 1, 372.
- (33) J.J. ROONEY et R.C. PINK, Trans. Faraday Soc. 1962, 58, 1632.
- (34) C.L. THOMAS, Ind. Eng. Chem. Anal., 1949, 41, 2564.
- (35) J.M. PARERA et N.S. FIGOLI, J. Catal., 1969, 14, 303.
- (36) N.S. FIGOLI et J.M. PARERA, J. of the research institute for catalysis, Hokkaido University, 1970, 18, 142.
- (37) D.S. Mc IVER, H.H. TOBIN et R.T. BARTH, J. Catal., 1963, 2, 485.
- (38) A.N. WEBB, Ind. Eng. Chem. Anal., 1957, 49, 261.
- (39) J. BANDIERA et C. NACCACHE, Bull. Soc. chim., 1969, p.2637.
- (40) L. de MOURGUES, Thèse Lyon, 1957.
- (41) Y. TRAMBOUZE, C.R. Acad. Sci., 1951, 233, 684.
- (42) A.N. WEBB, Ind. Engng Chem., 1957, 49, 261.
- (43) R.P. EICHENS et R.A. PLISKIN, Adv. Catal., Academic Press, New-York-London, 1958, 10, 1.
- (44) P. PICHAT, M.V. MATHIEU et B. IMELIK, Bull. Soc. Chim., 1969, p.2611.
- (45) S.E. TUNG, E. Mc ININCH, J. Catal., 1964, 3, 229.
- (46) J.P. CONTOUR, J. PAGNIET et G. PANNETIER, Bull. Soc. Chim., 1970, n°1, p.75.
- (47) Yon.H. STOLZ et H. KNOZINGER, Kolloid Zuz Polymere, 1971, 243, 71.

- (48) J.W. HIGHTOWER, H.R. GUERBERICH et W.K. HALL, J. Catal., 1967, 7, 57.
- (49) A.E. HIRSHLER, J. Catal., 1963, 2, 426.
- (50) I.D. CHAPMAN, M.L. HAIR, J. Catal., 1963, 2, 145.
- (51) A. OZAKI, K. KIMURA, J. Catal., 1964, 3, 395.
- (52) H. PINES, W.O. HAAG, J. Am. Chem. Soc., 1960, 82, 2471.
- (53) D.M. BROUWER, J. Catal., 1962, 1, 22.
- (54) N.F. FOSTER et R.J. CVETANOVIC, J. Am. Chem. Soc., 1960, 82, 4274.
- (55) W.O. HAAG, H. PINES, J. Am. Chem. Soc. 1960, 82, 387.
- (56) H. PINES, L.A. SCHAAP, Adv. Catalysis, 1960, 12, 117.
- (57) F.E. CONDON, Catalysis, 1958, 6, 43.
- (58) J.J. ROONEY, G. WEBB, J. Catal., 1964, 3, 488.
- (59) J.E. KILPATRICK, E.J. PRASEN; K.S. PITZER et F.D. ROSSINI, J. of research of the National Bureau of Standards, 1946, 36, 595.
- (60) S. BIELIKOFF, Thèse Paris, 1967.
- (61) D.S. Mc IVER, W.H. WILMOT, J.M. BRIDGES, J. Catal., 1964, 3, 503.
- (62) J. DUBIEN, Thèse Lyon, 1966.
- (63) J.E. GERMAIN, Bull. Soc. Chim., 1966, p.22.
- (64) J.B. PERI, 2e congr. intern. catalyse, Paris, 1960, p.1333.
- (65) A.N. WEBB, actes 2e congr. intern. catalyse, Paris, 1960, p.1289.
- (66) A. CLARCK et J.N. FINCH, IVth int. congr. on catalysis, Moscow, 1968, paper n°75.
- (67) E.F.C. HERINGTON et E.K. RIDEAL, Proc. Roy. soc., 1945, 184B, 434.
- (68) J.E. GERMAIN et R. MAUREL, C.R. Acad. Sci., Paris, 1958, 247, 1854.
- (69) J. MADEMA et J.P.W. HOUTMAN, J. Catal., 1966, 2, 322.
- (70) D. BALLIVET, Thèse Lyon, 1970.
- (71) J.W. HIGHTOWER et W.K. HALL, Chem. Engng. Progress, (symposium series), 1967, 63, p.122.

Vu.

Les membres du jury :

S.J. TEICHNER

C. EYRAUD

Y. TRAMBOUZE

Vu et approuvé.

Le Directeur de l'U.E.R.
de Chimie et Biochimie

Vu et accordé le permis d'imprimer.

Lyon, le 21 Décembre 1971

Le Président de l'Université
Claude Bernard,

J. BOIDIN

